

UNIVERSITE DE GENEVE
Institut de physique
de la matière condensée

FACULTE DES SCIENCES
Professeur M. Peter

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET THERMOÉLECTRIQUES D'ALLIAGES DILUÉS

THÈSE

PRESENTÉE A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GENEVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Denis GAINON

de

Rocourt (BE)

THESE No 1496

GENEVE
Ecole de Physique
1969

UNIVERSITE DE GENEVE
Institut de physique
de la matière condensée

FACULTE DES SCIENCES
Professeur M. Peter

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET THERMOÉLECTRIQUES D'ALLIAGES DILUÉS

THÈSE

PRESENTÉE A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GENEVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Denis GAINON

de

Rocourt (BE)

THESE No 1496

GENEVE
Ecole de Physique
1969

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur M. PETER, directeur de thèse, et d'une commission composée des professeurs A.J. HEEGER et J. SIERRA, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 2 juillet 1969

Le doyen
Marc Vuagnat

Thèse N° 1496



TABLE DES MATIERES

Chapitre 1 : INTRODUCTION	p. 1
Chapitre 2 : THÉORIE PRÉLIMINAIRE	3
2.1. - Propriétés thermoélectriques des métaux.	3
2.2. - Thermoélectricité dite "géante"	4
2.3. - Effet Kondo	5
2.4. - La relation de Nordheim-Gorter	6
Chapitre 3 : APPAREILLAGE	8
3.1. - Introduction	8
3.2. - Système de mesure T1	9
3.3. - " " " T2	11
3.4. - " " " T3	12
3.5. - " " " T4	15
3.6. - " " " R1	16
3.7. - " " " R2	16
Chapitre 4 : MAGNÉTO-THERMOÉLECTRICITÉ D'UN ALLIAGE OR-FER	18
4.1. - Introduction	18
4.2. - Calcul de $S(H,T)$	19
4.3. - Mesures et discussion	20
Chapitre 5 : POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE À BASSE TEMPÉRATURE DES TERRES RARES DILUÉES DANS L'OR ET L'ARGENT	22
5.1. - Introduction	22
5.2. - Préparation des échantillons et mesures	23
5.3. - Discussion des résultats	24
Chapitre 6 : ALLIAGES À BASE DE PALLADIUM	28
6.1. - Introduction	28
6.2. - Echantillons	28
6.3. - Mesures et discussion	29
6.4. - Application pratique	42
Chapitre 7 : SUPPRESSION DE L'EFFET KONDO PAR UNE IMPURETÉ ADDITIONNELLE	44
7.1. - Introduction	44
7.2. - Méthode de mesure	45
7.3. - Résultats et discussion	45
Chapitre 8 : CONCLUSIONS	49



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545925_0031

Chapitre 1. INTRODUCTION

Les phénomènes de transport dans les métaux, particulièrement la résistivité électrique et la thermoélectricité, ont connu un grand intérêt ces dernières années, spécialement lorsque ces métaux possèdent une faible concentration d'éléments de transition en solution. Le comportement anormal de la résistivité des métaux nobles ⁽¹⁾ possédant certaines impuretés telles que le fer ou le manganèse (minimum de résistivité à basse température) a donné lieu à une floraison de travaux théoriques et expérimentaux, surtout depuis que Kondo ⁽²⁾ a donné pour la première fois une explication théorique satisfaisante. Parallèlement, ces alliages possèdent un pouvoir thermoélectrique élevé ⁽³⁾, pouvant atteindre 100 ou 1000 fois la valeur prédite par les théories ordinaires de diffusion. Cet effet (appelé souvent effet Kondo) a également été étudié en utilisant d'autres techniques (principalement résonance magnétique nucléaire, effet Mössbauer, susceptibilité magnétique, chaleur spécifique).

Il nous a paru intéressant d'examiner d'autres systèmes que la "simple" combinaison : métal noble + "impuretés avec couche électronique 3d incomplète" (que nous dénommerons par la suite par : M.N. + 3d). Le but de ce travail est d'examiner expérimentalement (principalement par les techniques de thermoélectricité, mais aussi de résistivité électrique) le comportement de systèmes plus complexes. Par exemple, l'alliage M.N. + 3d peut être soumis à une contrainte extérieure (champ magnétique), ou l'impureté peut être de nature différente (autre que 3d), ou la matrice hôte peut elle-même être un métal de transition, ou encore une deuxième impureté peut être introduite dans l'alliage. Plus précisément, comme exemples de chacun de ces systèmes nous avons considéré les 4 cas suivants :

- 1) Etude, à basse température, de l'effet d'un champ magnétique sur le pouvoir thermoélectrique d'un alliage $\text{Au} + 0,03 \text{ at. } \% \text{ Fe}$.
- 2) Etude des terres rares diluées dans l'or et l'argent par la mesure de leur effet thermoélectrique à basse température.
- 3) Résistivité et pouvoir thermoélectrique de diverses impuretés diluées dans le palladium (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ge, Mo, Ru,

Re, Os, Te), dans un relativement large domaine de températures.

- 4) Effet de l'addition de platine sur la résistivité à basse température d'alliages CuMn.

Après un rappel théorique (chapitre 2), nous exposons au chapitre 3 les techniques et l'appareillage utilisés, puis les chapitres suivants traitent séparément les 4 systèmes étudiés, et enfin au chapitre 8 sont données les diverses conclusions de l'ensemble de ce travail.

Chapitre 2 : THEORIE PRELIMINAIRE

Nous nous bornons ici à exposer quelques équations fondamentales nécessaires pour la suite de ce travail. D'excellents ouvrages donnent des considérations plus détaillées : Wilson ⁽⁴⁾ traite de la théorie des métaux avant la "période moderne", MacDonald ⁽⁵⁾ s'occupe plus particulièrement de thermoélectricité, et Heeger ⁽⁶⁾ expose la situation théorique et expérimentale actuelle du problème du magnétisme des alliages dilués.

2.1. Propriétés thermoélectriques des métaux.

Les phénomènes thermoélectriques sont caractérisés par les 3 coefficients S , π et μ , appelés respectivement coefficients de Seebeck, Peltier et Thomson. Ils sont reliés entre eux par les relations de Joule-Thomson, qui peuvent être démontrées à partir d'arguments thermodynamiques ⁽⁷⁾ :

$$\pi = T S \qquad \mu = T \frac{dS}{dT}$$

Dans les métaux, on peut établir ⁽⁴⁾⁽⁵⁾ que, d'une façon générale, le coefficient de Seebeck, ou pouvoir thermoélectrique, est donné par :

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon \tau(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon}{\int_{-\infty}^{+\infty} \tau(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon}$$

où f est la fonction de Fermi, $\epsilon = E - E_F$ la différence entre l'énergie de l'électron et l'énergie de Fermi, et $\tau(\epsilon)$ le temps de relaxation. Le dénominateur de cette expression est proportionnel à la conductivité σ du métal ou de l'alliage. Remarquons que si $\tau(\epsilon)$ est une fonction paire, S est nul.

Pour un problème particulier, la difficulté est alors d'évaluer $\tau(\epsilon)$. Dans le cas de collisions élastiques entre les électrons et les ions du réseau, l'équation peut se mettre sous la forme :

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left(\frac{d \ln N(E)}{dE} + \frac{d \ln v^2(E)}{dE} + \frac{d \ln \tau(E)}{dE} \right)$$

pour autant que les quantités $N(E)$: densité d'état des électrons, $V(E)$: vitesse, et $\tau(E)$ ne varient pas trop fortement avec l'énergie E .

Alternativement, on peut écrire :

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left(\frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right)$$

où $\sigma(E)$ est la conductivité qui serait obtenue dans un métal possédant des électrons d'énergie E .

Si, de plus, on se restreint à un système d'électrons libres, les 2 équations ci-dessus se simplifient et donnent :

$$S = \alpha \frac{\pi^2 k^2 T}{e E_f}$$

avec α variant entre $1/3$ pour les basses températures et 1 pour les hautes températures ⁽⁴⁾.

2.2. Thermoélectricité dite "géante"

Ces équations simplifiées nous donnent la première conclusion suivante : le coefficient de Seebeck est une fonction linéaire de la température et est de l'ordre de $\frac{k}{e} \frac{kT}{E_f}$. Le rapport $\frac{k}{e}$ valant environ $86 \frac{\mu V}{^\circ K}$, on s'attend par conséquent pour les métaux "normaux" à observer un effet de l'ordre du $\frac{\mu V}{^\circ K}$ à $300^\circ K$ et de l'ordre de $10^{-2} \frac{\mu V}{^\circ K}$ à la température de l'hélium liquide. A haute température, l'accord est qualitativement assez bon avec l'expérience mais il est théoriquement difficile de prédire la grandeur de S et même son signe. Expérimentalement, on observe en plus un effet dû aux interactions électrons-phonons (phonon - drag), l'effet maximum de cette contribution additionnelle se produisant aux environs de $\frac{\theta_D}{5}$ à $\frac{\theta_D}{10}$, où θ_D est la température de Debye. Aux basses températures, la théorie ci-dessus n'est plus du tout satisfaite dans les métaux nobles, et S peut alors atteindre, en valeur absolue, des valeurs très élevées. Bien qu'il fût démontré que cet effet est dû à une très faible quantité d'impuretés magnétiques, on peut se demander d'une façon générale, sans faire intervenir un mécanisme particulier, quelles sont théo-

oriquement les conditions permettant une valeur de S "géante", c'est-à-dire de l'ordre de $\frac{k}{e}$. Ce problème a été examiné par Guénault et MacDonald ⁽⁸⁾ qui ont trouvé que s'il existe dans le métal 2 groupes d'électrons possédant chacun un temps de relaxation indépendant, mais qui sont couplés l'un à l'autre d'une façon inélastique, une valeur anormale de S peut alors apparaître. La grandeur différenciant les 2 groupes peut évidemment être le spin. Un champ magnétique, externe ou interne, (à condition qu'il soit ferromagnétique) peut produire des collisions inélastiques en faisant correspondre les différentes orientations du spin d'une impureté à des énergies différentes. Ceci est à la base des théories de de Vroomen-Potters ⁽⁹⁾ et Gurevich-Yassievich ⁽¹⁰⁾ (voir également Bailly ⁽¹¹⁾). Nous présentons au chapitre 4 des mesures correspondant à un tel phénomène. Ces dernières théories ne permettent cependant pas d'expliquer les phénomènes observés dans les métaux nobles lorsqu'aucun champ magnétique n'est appliqué, et il faut attendre Kondo ⁽¹²⁾ pour obtenir une théorie applicable.

2.3. Effet Kondo

Kondo ⁽²⁾, par une méthode utilisant la 2^{ème} approximation de Born (alors que les travaux ci-dessus n'utilisent que la 1^{ère}), a permis une explication satisfaisante du minimum de résistivité observé dans certains métaux (particulièrement les métaux nobles) possédant une faible concentration d'impuretés magnétiques. La contribution magnétique à la résistivité est donnée par l'expression :

$$\rho(T) = \rho_0 [1 + JN(0) \ln(\frac{kT}{D}) + \dots]$$

où c est la concentration d'impuretés, J l'intégrale d'échange antiferromagnétique $s-d$ ($J < 0$), $N(0)$ la densité d'état constante du métal possédant une bande électronique de largeur $2D$. Lorsque la contribution des phonons est ajoutée, un minimum de résistivité peut alors apparaître.

Par la suite, de nombreux auteurs (voir réf. 6) ont cherché à établir une formule valable à toute température, en particulier en-dessous de $T_K = (\frac{D}{k}) \exp[-\frac{1}{|J| \rho_0}]$, température dite de

Kondo, à partir de laquelle les théories de perturbation ne sont plus valables. En bref, mesures et théories s'accordent généralement sur une saturation de la résistivité lorsque $T \ll T_k$.

Peu de travaux ont été publiés qui étudient le pouvoir thermoélectrique. Kondo (12) a également établi une théorie pour S et trouvé que celui-ci, de l'ordre de $\frac{k}{e}$, se saturait à haute température à une valeur proportionnelle à $\frac{VJ^2S(S+1)}{V^2+J^2S(S+1)}$, pour autant que la contribution des phonons et celle des impuretés non magnétiques soient négligeables. Remarquons, en parallèle avec le § 2.2., que ce terme contient V , contribution des transitions sans renversement de spin. A partir de $S = 0$ pour $T = 0$, cette valeur de saturation (indépendante de la concentration) est atteinte en fonction de la température d'autant plus rapidement que la concentration est faible (c'est-à-dire le champ moléculaire sur l'ion magnétique faible). Un tel effet est effectivement observé dans les alliages AuFe, qui donnent une valeur de saturation d'environ $- 14 \frac{\mu V}{OK}$.

Suhl et Wong (13) obtiennent un maximum de l'ordre de $\frac{k}{e}$ pour $T \approx T_k$, s'étalant sur plusieurs décades de températures. Les 2 théories ci-dessus prédisent que le signe de S dépend du signe du produit $V \cdot J$.

Signalons d'autre part les travaux de Rivier et al. (14) (15), qui s'appliquent plus particulièrement à des impuretés non magnétiques, mais près de leur instabilité magnétique (au sens d'Anderson (16)).

2.4. La relation de Nordheim-Gorter (5)

Cette règle élémentaire est fort utile pour l'interprétation de résultats de mesures thermoélectriques car elle permet de séparer différentes contributions à S , sachant leurs contributions respectives à la résistivité. Elle s'écrit :

$$S = \frac{\sum_i L_i S_i}{\sum_i \rho_i}$$

Elle est valable en particulier si les différents mécanismes sont indépendants et si les nombres de Lorentz L_i des différentes

contributions sont égaux (pratiquement, même en cas d'effet Kondo, L ne se trouve pas affecté de façon spectaculaire ⁽¹³⁾).

Cette relation a été appliquée par Gold et al ⁽¹⁷⁾ pour les alliages ternaires CuFeSn.

Chapitre 3. APPAREILLAGE

3.1. Introduction

Des 3 coefficients thermoélectriques S , π , μ , le coefficient de Seebeck est le plus facile à mesurer, surtout aux basses températures, les 2 autres pouvant d'ailleurs être obtenus à partir du premier par les relations de Joule-Thomson. Le principe de mesure est alors relativement simple. L'échantillon étant soumis à une différence de température ΔT entre ses extrémités, il apparaît longitudinalement une différence de potentiel électrique ΔV , et le coefficient de Seebeck est donné par $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$.

Pratiquement, il y a 2 sortes de difficultés. Tout d'abord S peut être très faible, ΔT doit donc être assez grand pour que le bruit thermoélectrique de l'appareillage (généralement de l'ordre de 20 nV avec notre instrumentation) soit négligeable relativement à ΔV . Cependant, ΔT ne doit pas être trop élevé, car alors la valeur mesurée est une moyenne sur un certain domaine de température, qui peut cacher la structure fine de $S(T)$. Un compromis doit donc être choisi, dépendant du système de mesure employé et de l'information désirée. D'autre part, à moins d'utiliser des fils supraconducteurs, les fils de prise de tension possèdent un effet thermoélectrique généralement non négligeable, si bien que le fait d'effectuer une mesure relative provoque également une source d'erreurs. Une autre difficulté, plus importante celle-ci, est la mesure de ΔT . Les 2 températures aux extrémités de l'échantillon doivent non seulement être mesurées d'une façon précise pour obtenir ΔT avec une faible erreur, mais être prises aux endroits même où la tension est mesurée. Les "thermomètres" employés peuvent être de relativement grande dimension et doivent en général être isolés électriquement, mais le moins possible thermiquement, de l'échantillon; ceci est en fait le point le plus délicat des réalisations expérimentales.

Comme il est difficile de concevoir un système permettant des mesures à la fois rapides, précises et dans un grand domaine de températures (entre 1,5 °K et 300 °K), différents types de systèmes (dénommés ci-dessous par T1, ... T4) ont été développés

qui possèdent plus ou moins l'une ou l'autre de ces qualités, et dont l'utilisation dépend des caractéristiques de l'échantillon et de l'information particulière désirée.

Sont exposés également 2 systèmes de mesure de résistivité, basés sur la technique dite des "quatre points".

Il est à remarquer que, pour tous les systèmes utilisés, il est préférable, pour des raisons de conduction thermique, de travailler avec des échantillons étirés en fils de faible diamètre (0,2 à 0,3 mm). Cela a toujours été possible avec les alliages étudiés dans ce travail.

3.2. Système de mesure T1

Ce système, dont la fig. 1 donne le schéma de principe, est constitué par 2 blocs de cuivre A et B, portés à des températures légèrement différentes, et sur lesquels sont serrées les extrémités de l'échantillon à mesurer. Dans chaque bloc est incorporée une résistance au carbone type Allen-Bradley 56Q, dont la résistivité varie rapidement en fonction de la température aux environs de 4,2 °K. Clement et Quinnell ⁽¹⁸⁾ ont établi pour ce type de résistance une loi semi-empirique donnant $R(T)$. Les 2 résistances sont étalonnées en-dessous de 4,2 °K par pompage sur l'hélium liquide et lecture de pression à l'aide d'un manomètre à mercure. Par extrapolation de la loi de Clement et Quinnell jusqu'à 8 °K, une mesure de résistance donne la température avec une erreur inférieure à 0,02 °K. La tension apparaissant aux bornes de l'échantillon est prise à l'aide de 2 fils de NbZr (possédant une température de transition supraconductrice supérieure à 8 °K ⁽¹⁹⁾ et donc un coefficient de Seebeck nul dans le domaine de température du système). Ces fils sont ancrés thermiquement sur une pièce de cuivre en contact direct avec le bain d'hélium liquide, et prolongés à l'extérieur de l'enceinte par 2 fils de cuivre blindés. La tension est mesurée à l'aide d'un microvoltmètre Keithley 149. Les faibles tensions thermoélectriques parasites, dues surtout à l'inhomogénéité des fils de cuivre, sont corrigées par ajustage du zéro de l'appareil. La résistance des thermomètres Allen-Bradley est également mesurée à l'aide du

Systeme T1

schema de principe

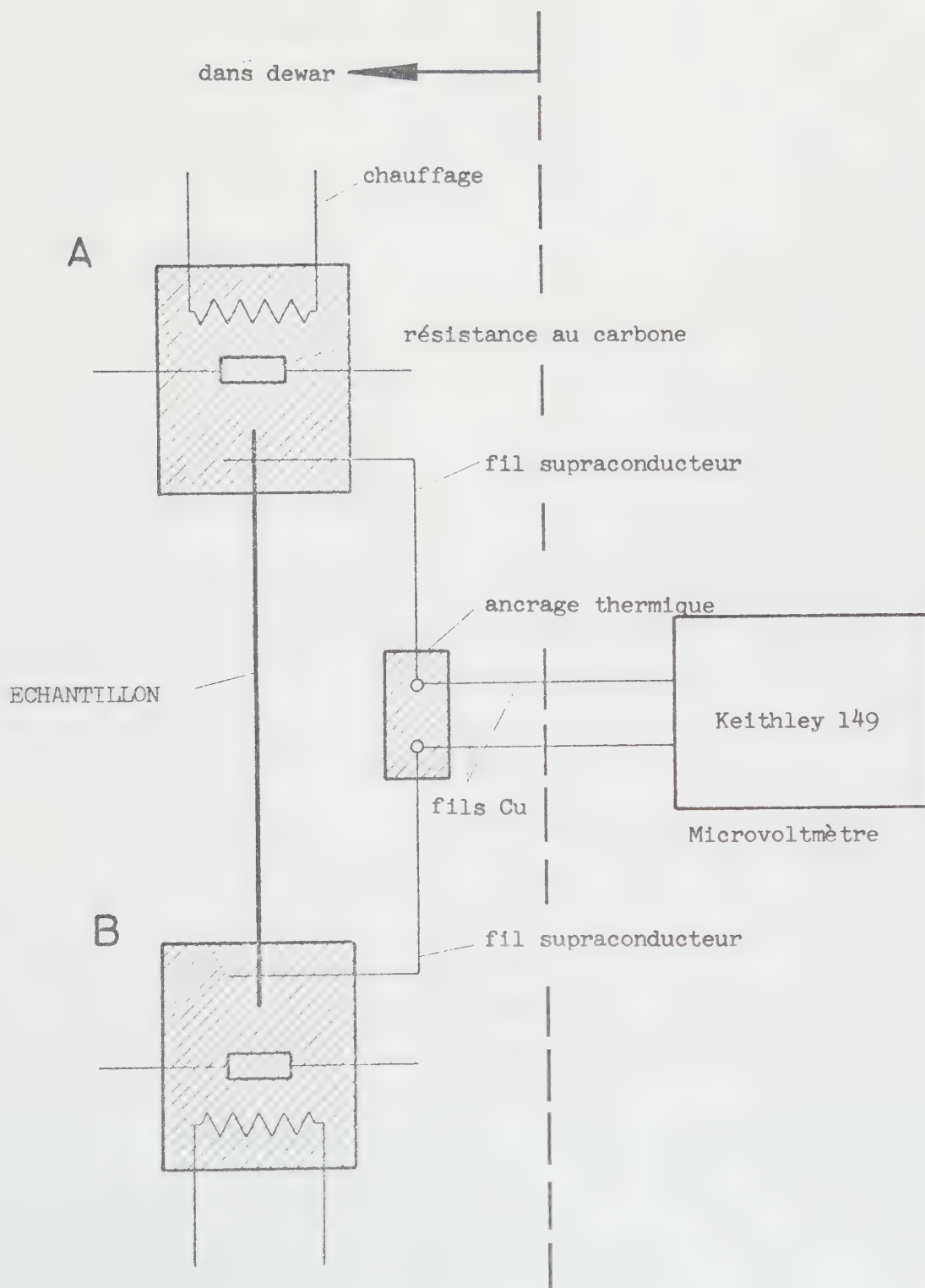


Figure 1

microvoltmètre, le courant fourni par une alimentation stabilisée étant déterminé par mesure de tension aux bornes d'une résistance étalon de 1Ω .

Chaque thermomètre Allen-Bradley est placé dans une cavité de diamètre semblable et noyé dans de la laque (Vernis 209 Fab. suisse d'isolants, Breitenbach) de façon à fournir un bon contact thermique avec le bloc de cuivre. Des éléments de chauffage sont situés entre chaque bloc et une plaque de base en cuivre maintenue à la température du bain d'hélium. Chaque élément de chauffage est constitué par une plaque de téflon ($10 \times 12 \times 0,5$ mm.) sur laquelle sont rivées 2 électrodes de cuivre, et recouverte d'une couche chauffante de carbone ("Alkohol-dag", Bender & Hobein AG, Zürich). Les 2 "sandwichs" constitués par les blocs de cuivre, les éléments de chauffage, et diverses épaisseurs de téflon permettant l'isolation électrique et le contrôle des fuites thermiques, sont serrés sur la plaque de base à l'aide de vis de nylon. L'écartement entre les 2 éléments A et B (normalement de 6 cm. environ) peut être réglé de manière à accommoder des échantillons de différentes longueurs. Le tout est recouvert par un cylindre d'acier inoxydable soudé, après la mise en place de l'échantillon, sur le support de la plaque de base; l'enceinte est évacuée par pompage. Pour faciliter la soudure, le couvercle et le support comportent une partie de cuivre, celle du support étant isolée thermiquement du reste de l'enceinte de mesure par une pièce d'inox. (Pour plus de détails, voir le système T3, fig. 4, qui possède sur ce point une construction similaire).

Une vérification du bon fonctionnement du système a été établie en plaçant un échantillon d'un alliage $\text{Au} + 0,03 \text{ at } \% \text{ Fe}$ (fourni par Johnson-Matthey, London). La valeur obtenue est un peu inférieure à celle donnée par Berman et al. ⁽²⁰⁾, mais la différence (moins de 10 %) peut facilement être expliquée par des variations de concentration d'impuretés, traitements thermiques, etc. Si tel est le cas, la tension obtenue entre $4,2^\circ \text{K}$ et 77°K en construisant un thermocouple avec l'alliage considéré et un métal de référence (Cu) doit également être inférieure; la valeur obtenue expérimentalement en utilisant ce procédé est plus faible d'environ $20 \mu\text{V}$, ce qui montre que la supposition énoncée ci-dessus est justifiée.

Ce système est utilisable pour des températures proches de celle de l'hélium liquide et possède l'avantage d'une mesure de S absolu. Il permet, sans grande consommation d'hélium liquide (le volume des pièces à refroidir est relativement faible) d'indiquer, à l'aide d'un appareillage simple, par exemple la présence ou l'absence d'un effet thermoélectrique "géant". Une série d'échantillons se mesure rapidement (l'enceinte de mesure étant prérefroidie à l'azote avant chaque introduction dans le dewar d'hélium). Son défaut, par contre, est de ne permettre que des mesures dans un domaine de température limité (mais il est vrai que, jusqu'à récemment, les effets "géants" ne semblaient se présenter qu'au voisinage de $4,2^{\circ}\text{K}$ ou en-dessous) et de manquer de précision.

3.3. Système de mesure T2

Le schéma de principe est donné en fig. 2. Un thermocouple est formé par l'échantillon et un métal de référence, Pb ou "Ag normal" (Ag + 0,37 at % Au, obtenu de Johnson-Matthey). L'élément A se trouve à température variable, obtenue en laissant s'évaporer lentement l'hélium ou l'azote du dewar. La partie B est à la température de la glace fondante. La différence de potentiel entre A et B est alors mesurée en fonction de la température de A, elle-même indiquée par 2 thermocouples (Au + 0,07 at % Fe (Engelhard) - Cuivre ⁽²¹⁾⁽²²⁾ pour les basses températures et cuivre-constantan ⁽²³⁾ pour les plus hautes températures). La différence $S(\text{éch.}) - S(\text{réf.})$ est obtenue en calculant la dérivée de la tension par rapport à T. $S(\text{éch.})$ peut alors être déterminé, connaissant la grandeur et le signe du coefficient de Seebeck du métal de référence (Pb : réf. 24, Ag normal : réf. 25). Les fils des thermocouples et les divers échantillons sont ancrés thermiquement, puis soudés ensemble sur A à l'aide de métal de Wood, permettant d'éviter une température trop élevée lors de la soudure qui pourrait changer les caractéristiques des fils. De façon à obtenir une certaine inertie thermique, A est constitué d'un cylindre de cuivre relativement massif ($20 \times \varnothing 25 \text{ mm.}$) B est constitué par une série de pièces de cuivre recevant chacune un des fils, isolées électriquement l'une relativement à l'autre, plongées dans un bain d'huile, le tout placé dans un dewar rempli d'un mélange eau-glace.

Systeme T 2

schema de principe

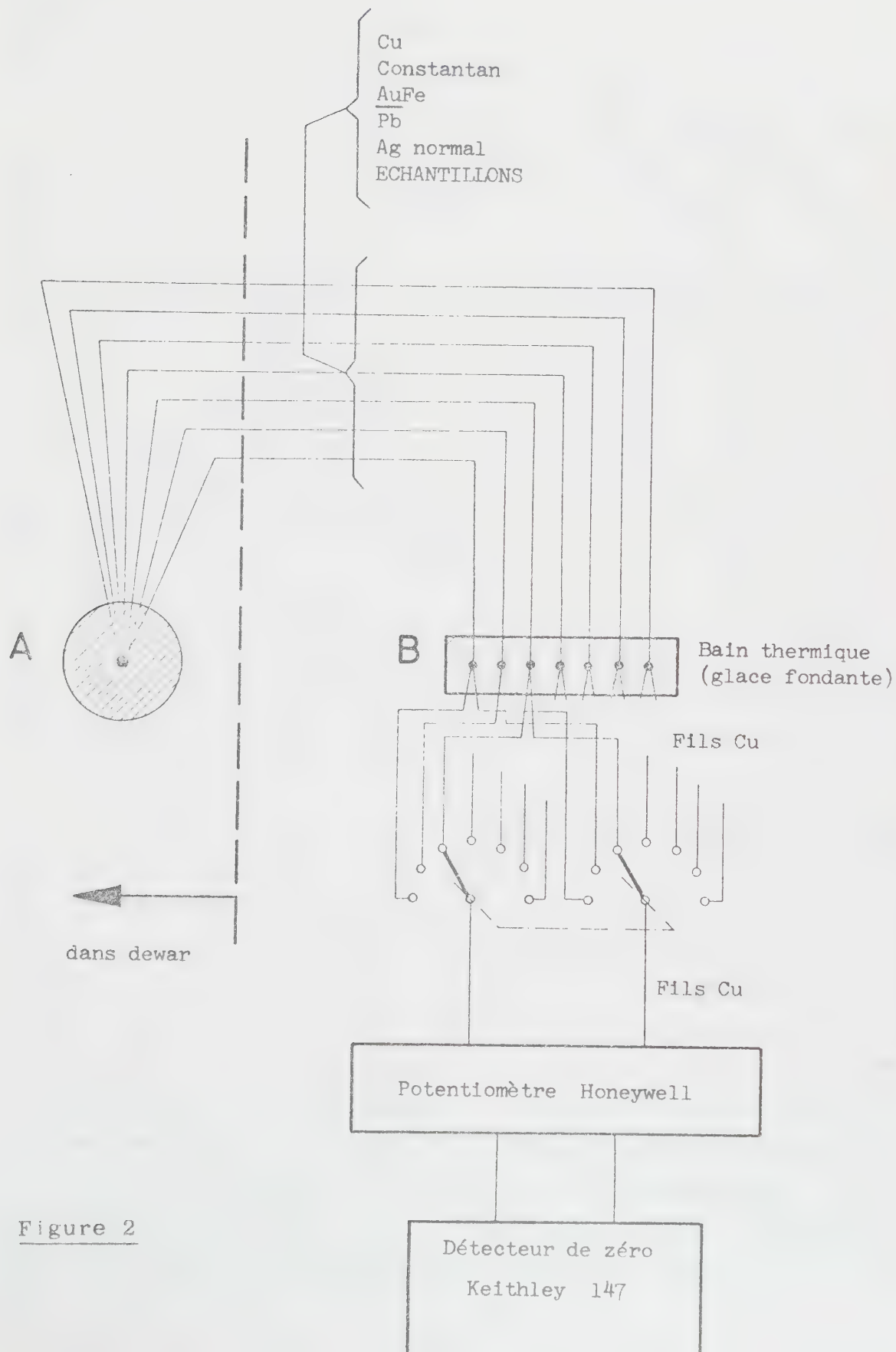


Figure 2

24 heures sont généralement nécessaires pour assurer une température homogène.

Plusieurs échantillons peuvent être placés en parallèle et 2 commutateurs permettent de choisir les combinaisons de fils désirées. La tension est mesurée à l'aide d'un potentiomètre Honeywell 2783, suivi d'un détecteur de zéro Keithley 147. La température de A augmentant lentement, une mesure de température est effectuée avant et après chaque série de mesure des échantillons, et la température correspondant à chaque échantillon est obtenue par interpolation linéaire. La dispersion des points de mesure donne une erreur sur S inférieure à $0,3 \frac{\mu V}{^{\circ}K}$. Ce système a été utilisé pour l'étude des alliages PdCr (voir chap. 6). Son avantage réside dans sa simplicité et, comme décrit ci-dessus, dans le fait de permettre la mesure simultanée de plusieurs échantillons. Son inconvénient en est la nécessité de travailler avec des fils de plusieurs mètres. D'autre part, la température monte trop rapidement aux environs de $40^{\circ}K$, quoique ceci puisse être évité en utilisant un chauffage en A, au lieu de se servir de l'évaporation de l'hélium liquide.

3.4. Système de mesure T3

Ce système donne de façon générale les meilleurs résultats. Il a été utilisé pour la mesure des alliages à base de palladium (chapitre 6). La fig. 3 en donne le schéma de principe et la fig. 4 la réalisation pratique.

Les 2 extrémités de l'échantillon sont fixées sur une référence A à température constante ($4,2^{\circ}K$ ou $77^{\circ}K$) et sur une référence B à température variable obtenue par chauffage. La température en B est mesurée à l'aide d'une résistance au germanium ("germistor", fourni étalonné entre $1,5^{\circ}K$ et $40^{\circ}K$ par Honeywell Inc.) et par un thermocouple cuivre-constantan placé en parallèle avec l'échantillon et destiné aux plus hautes températures. Le courant passant dans le germistor, inférieur à $100 \mu A$, est déterminé par mesure de la tension aux bornes d'une résistance étalon (20Ω , 100Ω , $1 K\Omega$ ou $10 K\Omega$, fournies par Elektronik AG, Chiasso). La température est alors calculée par interpolation quadratique à partir de l'étalonnage (donné tous les $0,25^{\circ}K$ en-dessous de $5^{\circ}K$

Système T3 schema de principe

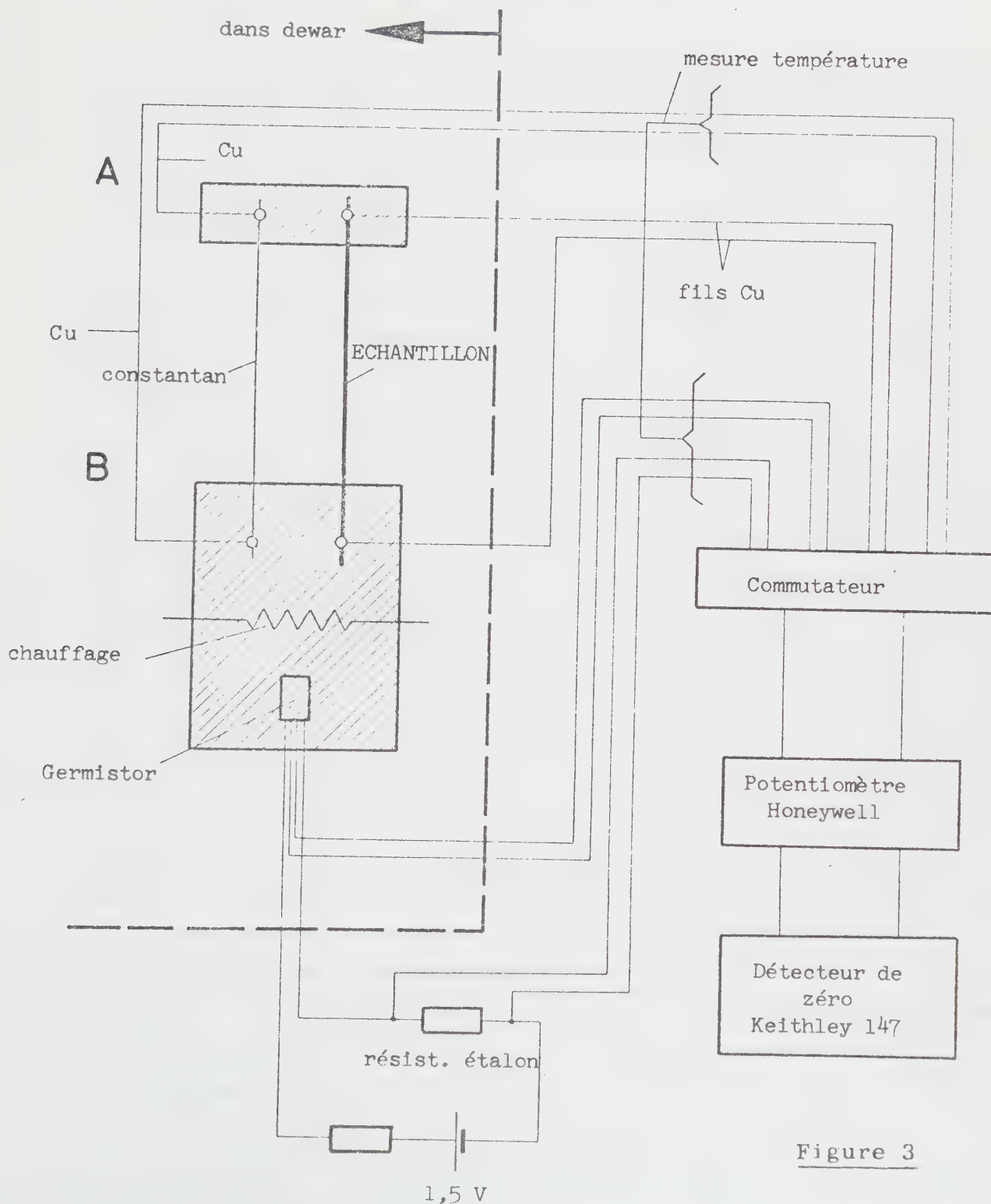
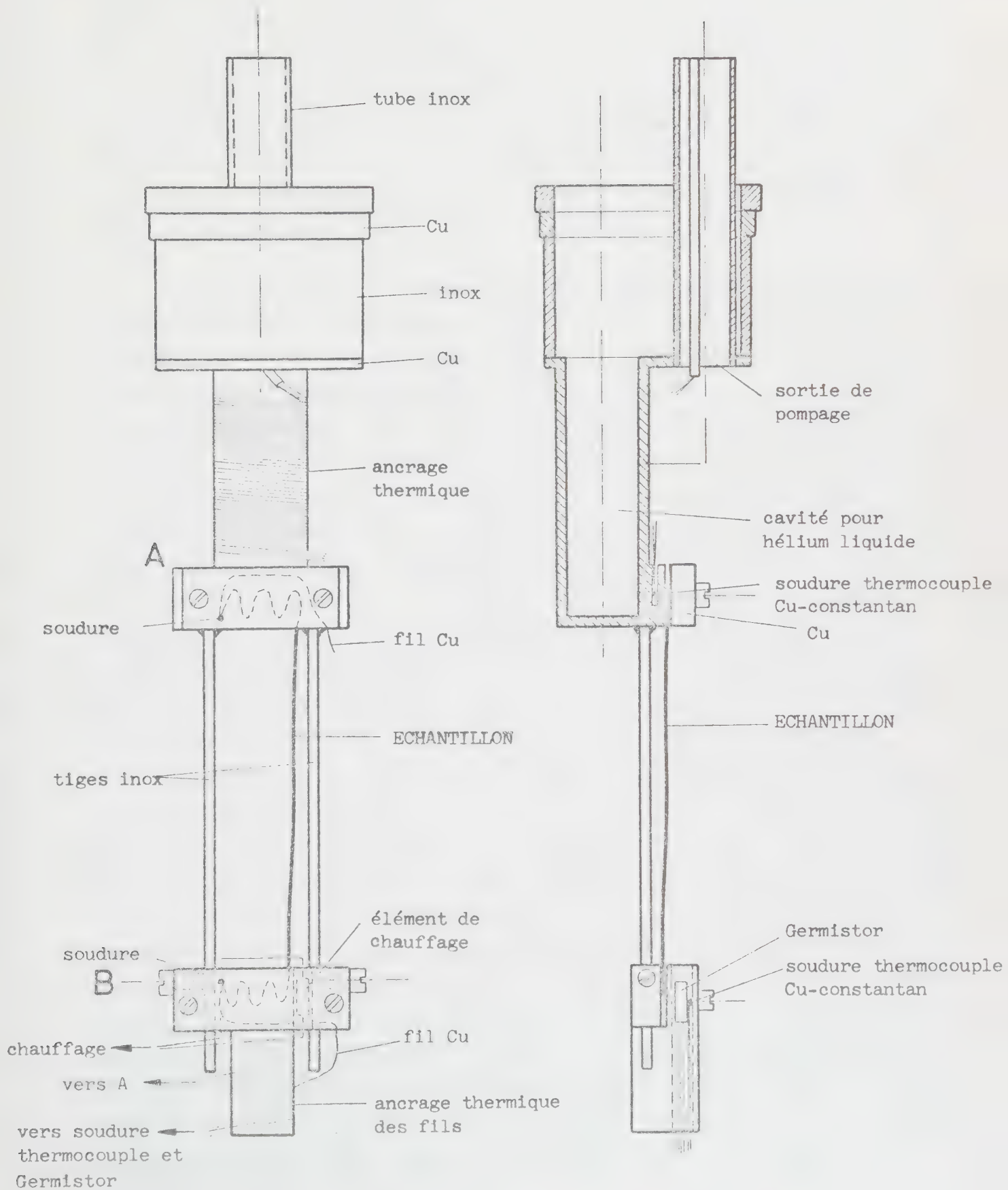


Figure 3

et tous les 2 °K près de 40 °K). L'erreur est ainsi inférieure à 0,01 °K. La f.e.m. du thermocouple Cu-const. et celle de l'échantillon (prise par 2 fils de cuivre) sont mesurées à l'aide du potentiomètre Honeywell (de sensibilité 10 nV) et du détecteur de zéro. De même qu'avec le système T2, le coefficient de Seebeck de l'échantillon est donné par la dérivée relativement à T de la tension, corrigée de la contribution des fils de cuivre.

Les extrémités de l'échantillon, soudées à l'étain aux fils de cuivre, sont serrées légèrement entre 2 pièces de cuivre isolées à l'aide de papier à cigarette collé à la laque. La forme sinusoïdale permet de donner un contact thermique suffisant, celui-ci étant d'autre part amélioré en remplissant de graisse à vide l'espace entre les 2 pièces. La soudure A du thermocouple Cu-const., gardée constamment à la température du bain réfrigérant, est placée dans une ouverture de $\varnothing$ 1 mm. remplie de laque. La soudure B, ainsi que le germistor, se trouvent logés dans une ouverture de $\varnothing$ 3 mm. et noyés dans de la graisse à vide. Ces ouvertures sont d'autre part situées très près de l'échantillon. Tous les fils (thermocouple, germistor, fils de Cu) sont ancrés thermiquement en A et B sur des cylindres de cuivre et recouverts de laque pour améliorer le contact. La partie A est évidée, de façon à la garder le plus exactement possible à la température du bain d'hélium ou d'azote. Le chauffage en B est produit par 2 résistances de 68 Ω (M.L., Elektronik A.G., Chiasso), le courant est fourni par une alimentation stabilisée et un potentiomètre démultiplié permet un réglage fin de la température désirée. De façon à accommoder différentes longueurs d'échantillons, la partie B est réglable; elle est serrée sur 2 tiges d'acier inoxydable dont le diamètre (2 mm.) a été choisi de façon à assurer une conduction thermique faible entre B et A, mais suffisante de manière à ce que la température en B soit stable. Les fils de cuivre et le constantan ont été obtenus de R. & E. Huber. Un thermocouple Cu-const. a été séparément construit et la tension obtenue entre 77 °K et 273 °K mesurée. La différence avec la valeur donnée par Powell et al. ⁽²³⁾ est faible (l'écart correspond à 1 °K environ), il est du même ordre que les différences habituelles obtenues avec des thermocouples de différentes sources ⁽²⁶⁾; néanmoins, la table donnée

Figure 4



par Powell et al. entre 77°K et 373°K a été corrigée linéairement de façon à ajuster les 2 températures extrêmes. Une mesure identique a été effectuée entre $4,2^{\circ}\text{K}$ et 77°K , puis le thermocouple appartenant au système de mesure a été étalonné jusqu'à 40°K à l'aide du germistor, et la table corrigée entre 40°K et 77°K par une fonction quadratique de telle sorte que les températures extrêmes soient ajustées et que la valeur de $\frac{d^2E}{dT^2}$ soit continue à 40°K (E étant la tension mesurée par rapport à $4,2^{\circ}\text{K}$). Pour chaque échantillon, la température aux environs de 40°K est mesurée séparément par le thermocouple et par le germistor, de façon à contrôler l'accord des 2 "thermomètres".

Le pouvoir thermoélectrique des fils de cuivre soudés à l'échantillon a été déterminé en plaçant successivement un échantillon de Pb (pureté 99,9999 %) et d'argent "normal". Cet étalonnage est nécessaire car l'effet Kondo dans le cuivre dû à certaines impuretés (surtout le fer) peut provoquer d'énormes différences entre des matériaux de différentes sources ⁽¹⁷⁾ (quoique très souvent l'effet reste faible, le fer se trouvant sous forme d'oxyde). Le plomb est en principe le meilleur élément d'étalonnage car son pouvoir thermoélectrique a été déterminé d'une façon précise ⁽²⁴⁾, mais il a l'inconvénient de posséder une grande conduction thermique, particulièrement près de sa température de transition supraconductrice (env. $7,15^{\circ}\text{K}$). De meilleurs résultats ont été obtenus avec l'Ag normal. En vertu de la relation de Nordheim-Gorter (§ 2.4), un alliage est moins sensible à l'effet Kondo qu'un métal pur, ce qui évite dans l'argent normal les effets obtenus avec le cuivre. D'autre part, le phonon-drag se trouve fortement diminué, si bien que le pouvoir thermoélectrique de l'Ag normal reste à toute température assez faible, et donc les possibilités d'erreur amoindries. Une vérification a été effectuée en construisant un thermocouple Ag normal - Pb et en comparant la tension obtenue entre $4,2^{\circ}\text{K}$ et 77°K , puis entre 77°K et 273°K , avec la valeur calculée par intégration graphique des mesures de Crisp et Henry ⁽²⁵⁾ (qui ont également utilisé un échantillon provenant de Johnson-Matthey). L'écart moyen entre $4,2^{\circ}\text{K}$ et 77°K est inférieur à $0,04 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ et entre 77°K et 273°K inférieur à $0,01 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$. Ainsi on peut utiliser l'Ag normal pour

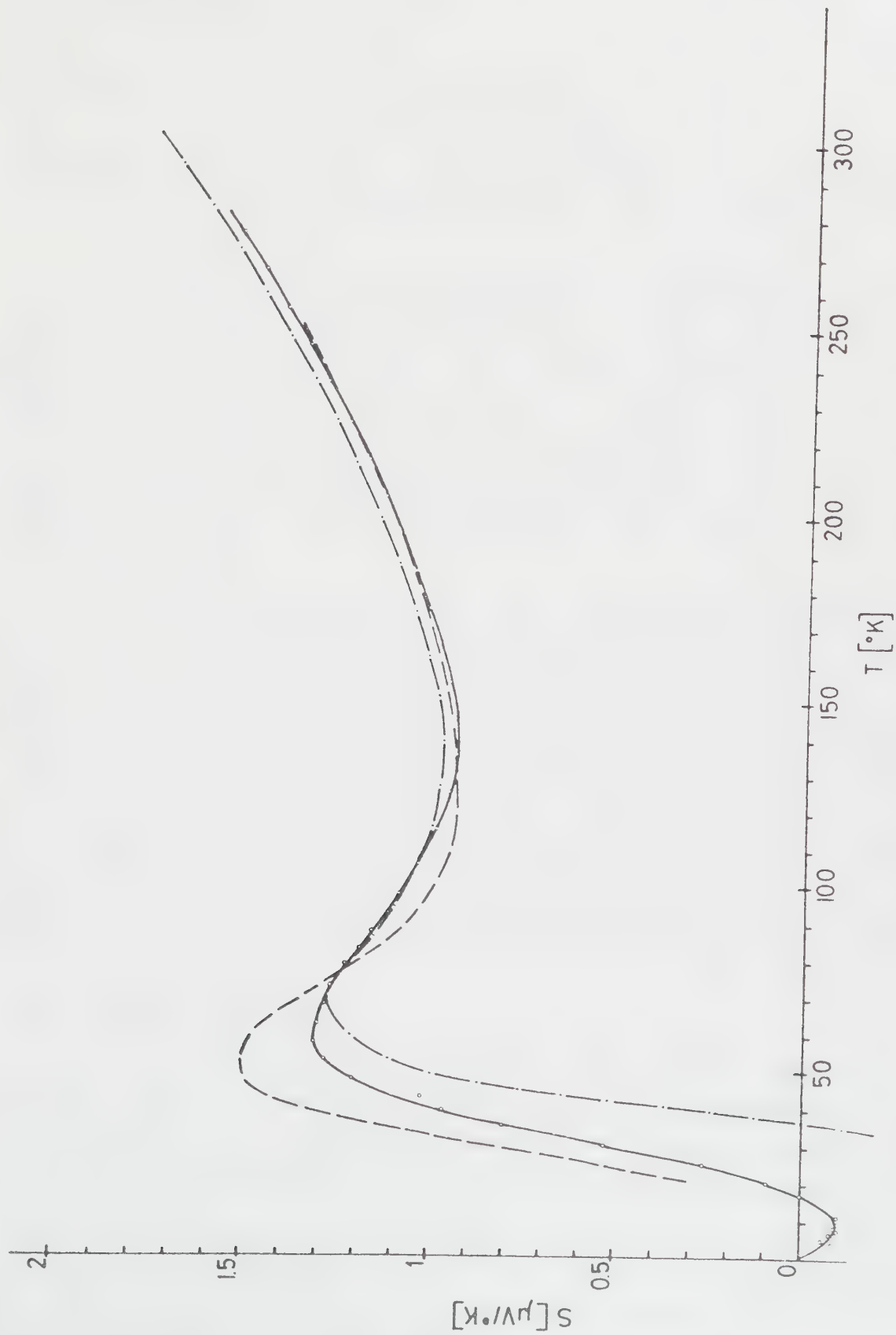


Figure 5

étalonner les fils de cuivre avec une bonne précision. La fig. 5 donne le coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les fils de cuivre utilisés. L'accord est bon avec les résultats de McDonald ⁽⁵⁾ (trait interrompu) et Crisp et al. ⁽²⁷⁾ (trait mixte). Le cuivre de ce dernier auteur montre le début d'un effet géant dû probablement à des impuretés de fer. Par contre, le cuivre utilisé dans notre système ne montre pas, ou très faiblement, un tel effet. Ceci est satisfaisant, car l'erreur sur la mesure de $S(T)$ d'un échantillon s'en trouve ainsi diminuée.

En produisant des variations de température en S d'une façon très lente, les mesures sont relativement précises ($\pm 0,05 \frac{\mu V}{^{\circ}K}$). Cependant l'attente est alors trop longue entre chaque point de mesure. Un compromis est par conséquent choisi entre la précision et le temps de mesure, celui-ci est typiquement de 15 min. par point de mesure. Un programme pour ordinateur a été écrit par J. Weber, qui permet d'obtenir directement $S(T)$ à partir des grandeurs mesurées.

Une bonne vérification de la précision de ce système de mesure est fournie en utilisant différents réfrigérants. Avec tous les échantillons utilisés, la courbe $S(T)$ obtenue en plongeant le système dans l'hélium liquide rejoint, en-dessus de $77^{\circ}K$, celle obtenue en utilisant l'azote liquide, avec un écart inférieur à la dispersion des points de mesure. Ceci prouve que la conduction thermique le long de l'échantillon n'introduit pas d'erreur appréciable et que les températures mesurées en A et B correspondent aux températures effectives des extrémités de l'échantillon.

3.5. Système de mesure T4

Une version modifiée du système T1 a été construite de manière à pouvoir travailler dans un aimant supraconducteur Varian. Les dimensions de l'enceinte de mesure se trouvent réduites d'un facteur $\frac{2}{3}$ approximativement. Ce système permet alors l'observation de l'effet d'un champ magnétique (jusqu'à env. 60 KGauss) sur le coefficient de Seebeck d'un échantillon. La magnétorésistivité des résistances au carbone Allen-Bradley, assez faible, a été étudiée par Clement et Quinnell ⁽¹⁸⁾.

Un système permettant des mesures relatives plus précises a été construit par Caloz ⁽²⁸⁾ (voir chapitre 4).

3.6. Système de mesure R1

Ce système permet des mesures de résistivité entre 1,5 °K et 300 °K et est basé sur la technique dite des "quatre points" (fig. 6). Le courant passant à travers l'échantillon est déterminé par mesure de la tension E aux bornes d'une résistance étalon (0,001 Ω, 0,01 Ω, 0,1 Ω ou 1 Ω fournies par Tettex AG; coefficient de température relatif à 23 °C : 10⁻⁶). Un inverseur de courant permet de connaître la contribution thermoélectrique parasite sur la tension U aux bornes de l'échantillon. Désignant par 1 et 2 les 2 directions du courant, la résistance de l'échantillon est alors :

$$R = \frac{U_1 + U_2}{E_1 + E_2} R_{\text{étalon}}$$

E₁ peut être différent de E₂ par suite d'une petite variation de courant après l'inversion, ou d'un effet thermoélectrique éventuel sur la résistance étalon. Ces deux phénomènes conduisant par ailleurs à la même relation ci-dessus.

La réalisation pratique du système est assurée par 2 enceintes, l'une étant placée à l'intérieur de l'autre. L'enceinte extérieure est évacuée (< 10⁻² mm Hg) et est placée directement dans l'hélium ou l'azote liquide. Dans l'enceinte intérieure se trouve l'échantillon, celle-ci peut être chauffée à l'aide d'un enroulement de constantan et sa température est contrôlée par 2 thermocouples, AuFe-Cu et Cu-constantan. Une pression de quelques mm Hg de gaz d'hélium permet d'assurer une température uniforme à l'intérieur. La tension U est prise par 2 couteaux appliqués sur l'échantillon à l'aide de ressorts en bronze au béryllium (qui, dans une certaine mesure, gardent leurs propriétés élastiques à basse température).

3.7. Système de mesure R2

Ce système a été développé plus spécialement pour les mesures des alliages CuMnPt (chapitre 7). Plusieurs échantillons

Système R1

schema de principe

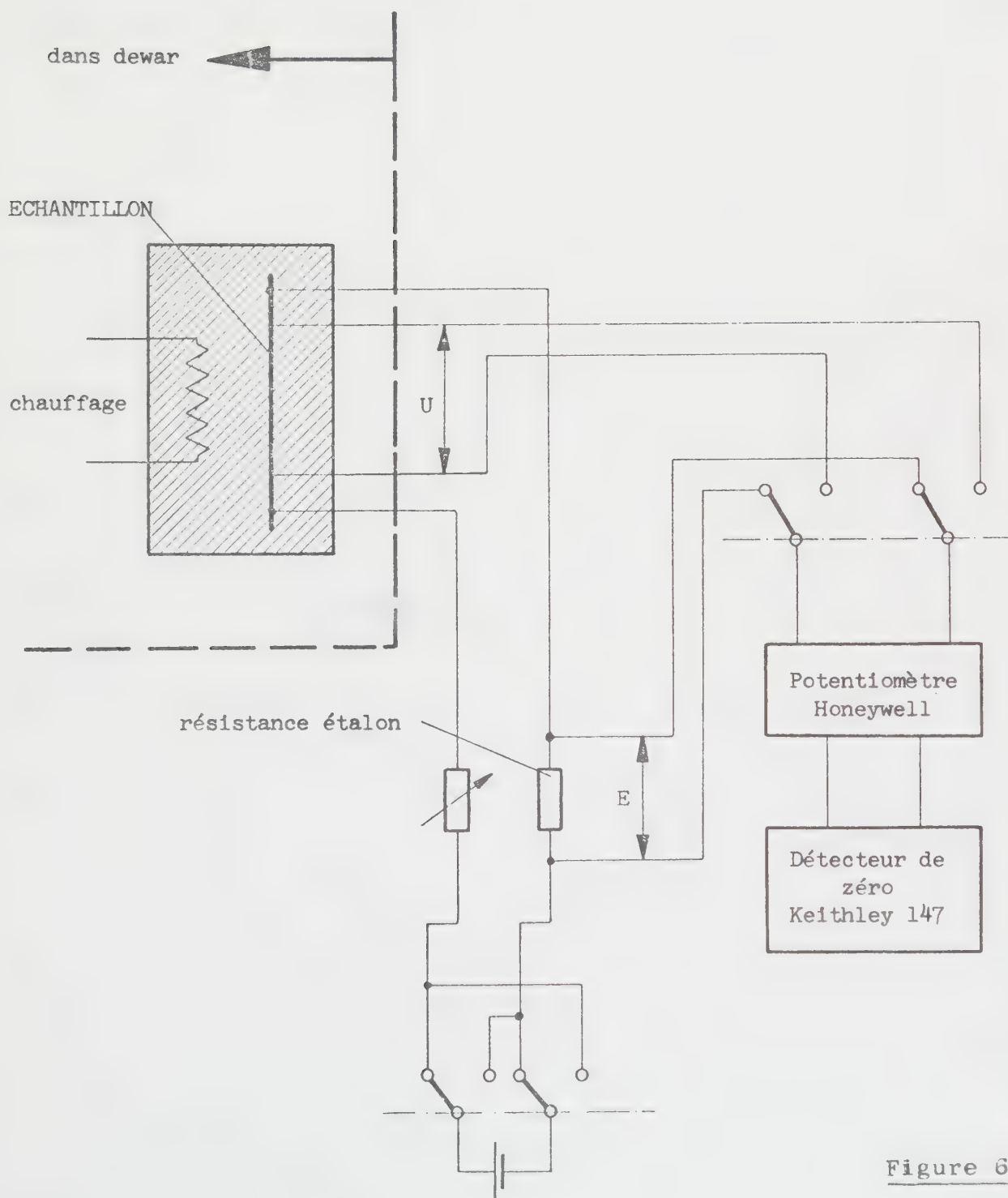


Figure 6

(de quelques mètres de longueur et de diamètre 0,2 mm.) sont bobinés sur un support en téflon et connectés en série. Les fils de prise de tensions U_i (en cuivre) sont soudés par point sur les échantillons (ou par une petite soudure à l'étain). Le tout est placé directement dans l'hélium liquide. Par pompage et mesure de pression de l'hélium, la résistance peut être obtenue en fonction de la température entre 4,2 °K et 1,5 °K environ. L'instrumentation extérieure au dewar est identique à celle du système R1.

Chapitre 4 : MAGNETO-THERMOELECTRICITE D'UN ALLIAGE OR - FER

4.1. Introduction

Les effets thermoélectriques anormaux observés dans le système M.N. + 3d proviennent mathématiquement du fait qu'à température suffisamment basse, l'approximation de Born n'est plus justifiée au premier ordre, et que les ordres suivants donnent une contribution d'autant plus grande que l'on s'approche de la température de Kondo T_K . Un pouvoir thermoélectrique "géant" peut alors apparaître. Nous avons vu cependant qu'une valeur de S de l'ordre de $\frac{k}{e}$ est déjà présente au premier ordre si un champ magnétique H est appliqué à l'échantillon, permettant une différenciation des énergies correspondant aux différentes orientations du spin de l'impureté magnétique (de Vroomen-Potters ⁽⁹⁾ et Guerevich-Yassievich ⁽¹⁰⁾). En fonction de H , S doit théoriquement augmenter, passer par un maximum de l'ordre de $\frac{k}{e}$ lorsque $\frac{g\mu H}{kT} \approx 1$, et tendre vers zéro à champ élevé. Cet effet peut également être produit par un champ interne, à condition qu'il soit ferromagnétique. De plus, les derniers auteurs prédisent une différence de comportement entre champ longitudinal et transversal. Dans ce dernier cas, S peut alors changer de signe lorsque $\omega\tau \approx 1$, où ω est la fréquence de Larmor et τ le temps de relaxation des électrons.

Très peu de mesures de magnéto-thermoélectricité ont été publiées. Le phénomène ci-dessus n'ayant pas été expérimentalement prouvé, il nous a paru intéressant d'essayer de le mettre en évidence. Il est nécessaire, pour l'observer, de posséder un système où les impuretés sont magnétiques, c'est-à-dire possédant un spin bien défini. Divers essais effectués sur différents alliages présentant une valeur de S faible à champ magnétique nul (PdGd, AgGd) nous ont donné des résultats négatifs. Berman et al. ⁽²⁰⁾ ont mesuré la magnéto-thermoélectricité (transversale) à basse température d'un alliage $\text{Au}+0,03 \text{ at.}\% \text{ Fe}$ jusqu'à environ 20 KGauss. Ils ont observé une augmentation du pouvoir thermoélectrique, déjà très élevé à champ magnétique nul ⁽³⁾. Cet alliage était donc un candidat intéressant, d'autant plus que Kondo ⁽¹²⁾ a précisément appliqué sa théorie aux alliages AuFe et montré que le comportement de $S(T)$ était explicable en utilisant la 2^{ème} approximation

de Born. Les courbes théoriques montrent un excellent accord avec les mesures jusqu'aux températures les plus basses ($0,1^{\circ}\text{K}$). Cela peut paraître surprenant, car pour cet alliage T_K est de l'ordre de $0,4^{\circ}\text{K}$ ⁽²⁹⁾, et donc l'emploi d'une théorie de perturbation ne semble plus justifié. Remarquons cependant que le champ moléculaire interne (Marshall ⁽³⁰⁾ - Klein - Brout ⁽³¹⁾⁽³²⁾) est essentiel dans la théorie de Kondo, alors que T_K est habituellement défini pour un système où ce champ n'est pas introduit. Quoi qu'il en soit, la 2^{ème} approximation de Born nous donne une bonne description de S à champ nul, et par conséquent on s'attend à observer une contribution supplémentaire due au premier ordre de perturbation lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué. Pour comparer nos mesures à bas champ avec celles de Berman et al., nous avons choisi une concentration de fer identique ($0,03 \text{ at.}\%$).

4.2. Calcul de S(H,T).

Pour une bonne comparaison entre théorie et expérience, il est utile de connaître une expression analytique donnant S(H,T) en fonction des 2 paramètres J et V (intégrale d'échange et potentiel statique de l'impureté). Tandis que Gurévich et Yassievich ne prédisent que le comportement qualitatif, de Vroomen et Potters ont calculé S à l'aide d'un ordinateur, et pour des valeurs de J et V qui ne correspondent pas à celles estimées expérimentalement (à partir des mesures de résistivité par exemple). Bailyn ⁽¹¹⁾ donne une expression analytique, cependant dans son calcul il ne garde que les premiers termes d'un développement en série de $\tau(E)$ pour $E = E_F$, ce qui n'est pas justifiable car la contribution à l'intégrale de l'équation générale de S des autres termes reste importante dans le cas particulier envisagé.

Harrison et Klein ⁽³³⁾ ont calculé le temps de relaxation pour chaque direction de spin. La contribution au premier ordre est proportionnelle à :

$$(\tau_{\pm})^{-1} = V^2 + J^2 \overline{M^2} + 2VJ\overline{M} + \frac{J^2 \overline{M} \cosh \frac{x}{2}}{(1-f)e^{\frac{x}{2}} + fe^{\frac{x}{2}}}$$

où les valeurs surlignées sont des moyennes statistiques.

f est la fonction de Fermi et $x = \frac{g\mu H}{kT}$.

Introduisant $\tau = \tau^+ + \tau^-$ dans la formule générale de S (§ 2.1), on obtient alors une expression mathématiquement compliquée et difficile à résoudre. Nous nous sommes restreints au cas où $\frac{J}{V} \ll 1$. A partir du terme logarithmique de la résistivité, Kondo (2) a estimé $J = -0,25$ eV, et à partir de la valeur de la résistivité résiduelle : $V = 3,5$ eV (12), l'approximation ci-dessus est par conséquent justifiée. Le coefficient de Seebeck est alors donné, après quelques manipulations mathématiques, par :

$$S(x) = - \left(\frac{k}{e}\right) \left(\frac{J}{V}\right)^3 (\bar{M})^2 \cosh^2 \frac{x}{2} \cdot \text{th}^2 \frac{x}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{th} \frac{y}{2} (1 - \text{th}^2 \frac{y}{2})}{\text{th}^2 \frac{y}{2} \cdot \text{th}^2 \frac{x}{2} - 1} \cdot y \, dy$$

avec $\bar{M} = - \frac{2S+1}{2} \text{cth} \left(\frac{2S+1}{2} x \right) + \frac{1}{2} \text{cth} \frac{x}{2}$.

L'intégrale ne dépend plus des paramètres J et V. Le pouvoir thermoélectrique est de l'ordre de $\frac{k}{e}$, proportionnel à $\left(\frac{J}{V}\right)^3$ et dépend du rapport $\frac{H}{T}$.

4.3. Mesures et discussions

Le principe de mesure, l'appareillage utilisé, et les résultats détaillés ont été décrits par R. Caloz dans son travail de diplôme, aussi ne présentons nous ici que les conclusions importantes. Les mesures ont été effectuées entre 1,5 °K et 4,2 °K en utilisant l'aimant supraconducteur Varian, permettant d'atteindre environ 60 KGauss. Le montage est prévu de façon à mesurer simultanément l'effet d'un champ transversal et celui d'un champ longitudinal.

Le résultat essentiel est le suivant : le comportement de $S(H,T)$ est en bon accord qualitatif avec la formule ci-dessus. La fig. 7 donne l'accroissement à 1,9 °K du coefficient de Seebeck pour un champ longitudinal. La courbe théorique indiquée, calculée à l'aide de la formule ci-dessus, correspond à $\frac{J}{V} = -0,10$, $S = \frac{5}{2}$ et $g = 2,0$ (g est déterminé principalement par la position du maximum et $\frac{J}{V}$ par son amplitude). Si l'on admet la valeur $V = 3,5$ eV obtenue par mesure de la résistivité résiduelle, on trouve alors $J = -0,35$ eV, en bon accord avec la valeur de Kondo

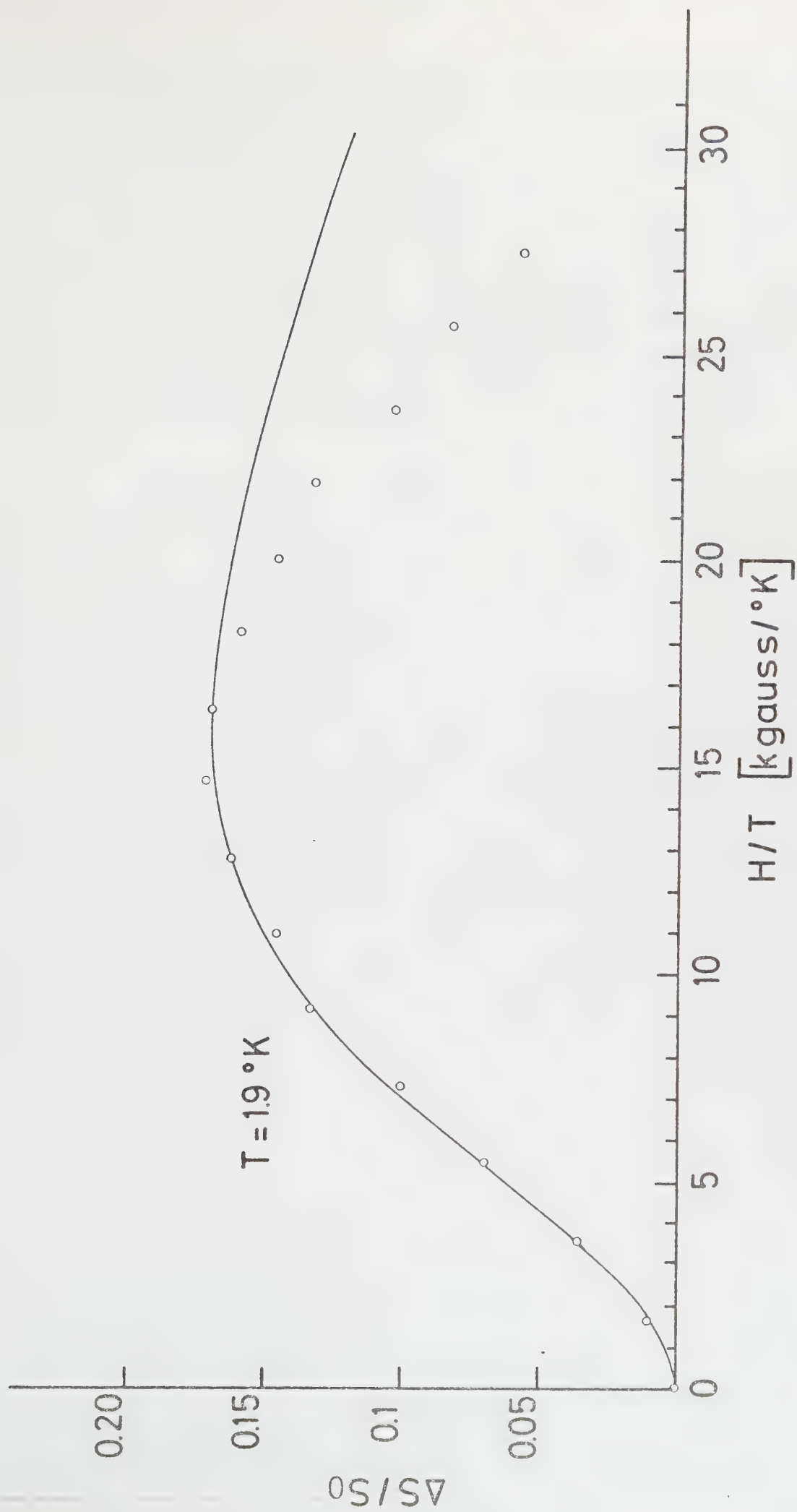


Figure 7

(0,25 eV, approximativement déterminée en admettant une contribution égale du terme fonction de V et du terme fonction de J à la résistivité totale). La position du maximum dépend seulement du rapport $\frac{H}{T}$, comme prévu. Son amplitude décroît quelque peu lorsque la température de mesure diminue. Ce phénomène, ainsi que la décroissance de S plus rapide que prévu à champ élevé, est probablement dû à la variation avec le champ magnétique du terme de 2^{ème} approximation de Born. En champ transversal, cette décroissance après le maximum est encore plus rapide et pourrait être due à l'effet supplémentaire prévu par Guerevich et Yassievich.

Très récemment, Berman et al (34) ont publié des mesures à champ transversal similaires aux nôtres. Leur possibilité de travailler avec des températures plus basses leur permet cependant d'atteindre un rapport $\frac{H}{T}$ plus élevé. A champ très élevé S montre une forte décroissance par rapport à la valeur initiale. Ce comportement est expliqué par la variation du terme de 2^{ème} approximation de Born. Ils constatent, cependant, que l'accroissement à champ plus faible, qui constitue le phénomène décrit dans ce travail, est en désaccord avec la théorie de Kondo. Ceci est un argument supplémentaire pour notre interprétation, à savoir que cet effet est une contribution au premier ordre apparaissant lorsqu'un métal possédant des impuretés magnétiques est soumis à un champ extérieur. On a cru pendant un certain temps que ce phénomène était responsable des valeurs anormales de S dans les systèmes M.N. + 3d (sans champ extérieur), mais il n'avait en fait pas été effectivement observé.

Chapitre 5 : POUVOIR THERMOELECTRIQUE A BASSE TEMPERATURE DES TERRES RARES DILUEES DANS L'OR ET L'ARGENT.

5.1. Introduction

Nous avons vu que les éléments 3d peuvent présenter un comportement anormal à basse température lorsqu'ils sont dilués dans les métaux nobles, comportement caractérisé par un pouvoir thermoélectrique élevé. Une question se pose alors : qu'en est-il des éléments des autres séries de transitions dissous dans les mêmes métaux nobles ? Un minimum de résistivité a été observé dans les alliages M.N. + Re ⁽³⁵⁾. Parallèlement, nous avons observé un effet thermoélectrique "géant" ⁽³⁶⁾, cependant de très faibles concentrations d'autres éléments (surtout le fer) peuvent être responsables de l'effet observé et ne permettent donc pas d'assurer une conclusion satisfaisante. La solubilité solide des terres rares dans l'or a été étudiée par Rider et al. ⁽³⁷⁾. Elle augmente lentement (à env. 800 °C) entre le lanthane (~ 0,15 at. %) et le gadolinium (0,7 at. %) puis plus rapidement entre le gadolinium et le lutécium (7,7 %). Le même comportement a été observé par Bijvoet et al. ⁽³⁸⁾ pour l'argent, les solubilités étant de façon générale légèrement inférieures à celles de l'or. Ces solubilités sont donc suffisantes pour que l'effet d'impuretés parasites comme le fer ne donne qu'une petite contribution au pouvoir thermoélectrique total; par contre, la solubilité des T.R. diluées dans le cuivre est nettement trop faible ⁽³⁷⁾.

Les terres rares diffèrent des éléments 3d par le fait que leur couche incomplète 4f est plus profonde. On s'attend donc à ce que le mélange des électrons localisés avec les électrons de conduction soit faible. Au sens d'Anderson ⁽¹⁶⁾, ceci correspond à des niveaux virtuels étroits et bien séparés pour chaque électron f. L'écrantage du potentiel statique de l'impureté (Friedel ⁽³⁹⁾) est alors réalisé sans que le niveau de Fermi chevauche un de ces niveaux virtuels (sauf dans quelques cas particuliers comme celui du Ce), contrairement aux éléments 3d.

Un minimum de résistivité a été observé à basse température dans les alliages LaCe ⁽⁴⁰⁾ et YCe ⁽⁴¹⁾. Récemment, un pouvoir thermoélectrique "géant" a été observé dans ce dernier alliage ⁽⁴²⁾.

Une mesure systématique de S pour le système M.N. + terres rares est donc importante. Nous avons choisi une concentration de 0,5 % at., la concentration réelle en solution solide est évidemment inférieure à cette valeur pour les terres rares légères. Toute la série (du La au Lu) a été mesurée, sauf Pm.

5.2. Préparation des échantillons et mesures

L'argent et l'or utilisés proviennent de Engelhard Ind. et sont de pureté 5N. Les terres rares ont été obtenues de Nuclear Corporation of America (sauf Er et Dy, de Lunex Co.) et sont de pureté 3N. Les alliages ont été préparés à l'aide d'un four à arc. Les terres rares ont été préalablement pressées dans le métal hôte en utilisant une matrice en agate, pour éviter toute contamination par le fer. L'euporium a été constamment manipulé dans une atmosphère d'argon pour éviter une oxydation possible. Les alliages ont été fondus 5 fois sous une demi-atmosphère d'argon de haute pureté (99,993 %). Les déterminations de solubilité montrent que celle-ci est maximum aux environs de 800 °C et décroît lorsque la température s'abaisse. Un recuit à haute température suivi d'une trempe rapide serait donc métallurgiquement favorable, cependant, pour éviter au maximum toute possibilité de contamination, une trempe rapide a été effectuée directement dans le four à arc en dirigeant un flux de gaz d'argon froid sur l'alliage. Une vérification de la concentration de T.R. en solution solide est donnée par les mesures de susceptibilité de Donzé ⁽⁴³⁾ qui, dans un cas typique (AuYb), montre que la terre rare est diluée en solution solide jusqu'à une concentration de 6 % at. (la solubilité maximum pour cet alliage étant de 6,9 % at. à 820 °C). Les alliages ont été ensuite étirés en fils de 0,3 mm. de diamètre pour les mesures.

L'expérience consistant principalement à répondre par oui ou non à la question de savoir s'il existe un pouvoir thermoélectrique anormalement élevé, le système de mesure T1 (§ 3.2) convient particulièrement bien. Les différences de température aux extrémités des échantillons sont de quelques degrés et donc la température moyenne d'environ 5,5 °K.

La fig. 8 donne le résultat des mesures. Un contrôle a été effectué en vérifiant un échantillon d'AuCe à l'aide d'un autre

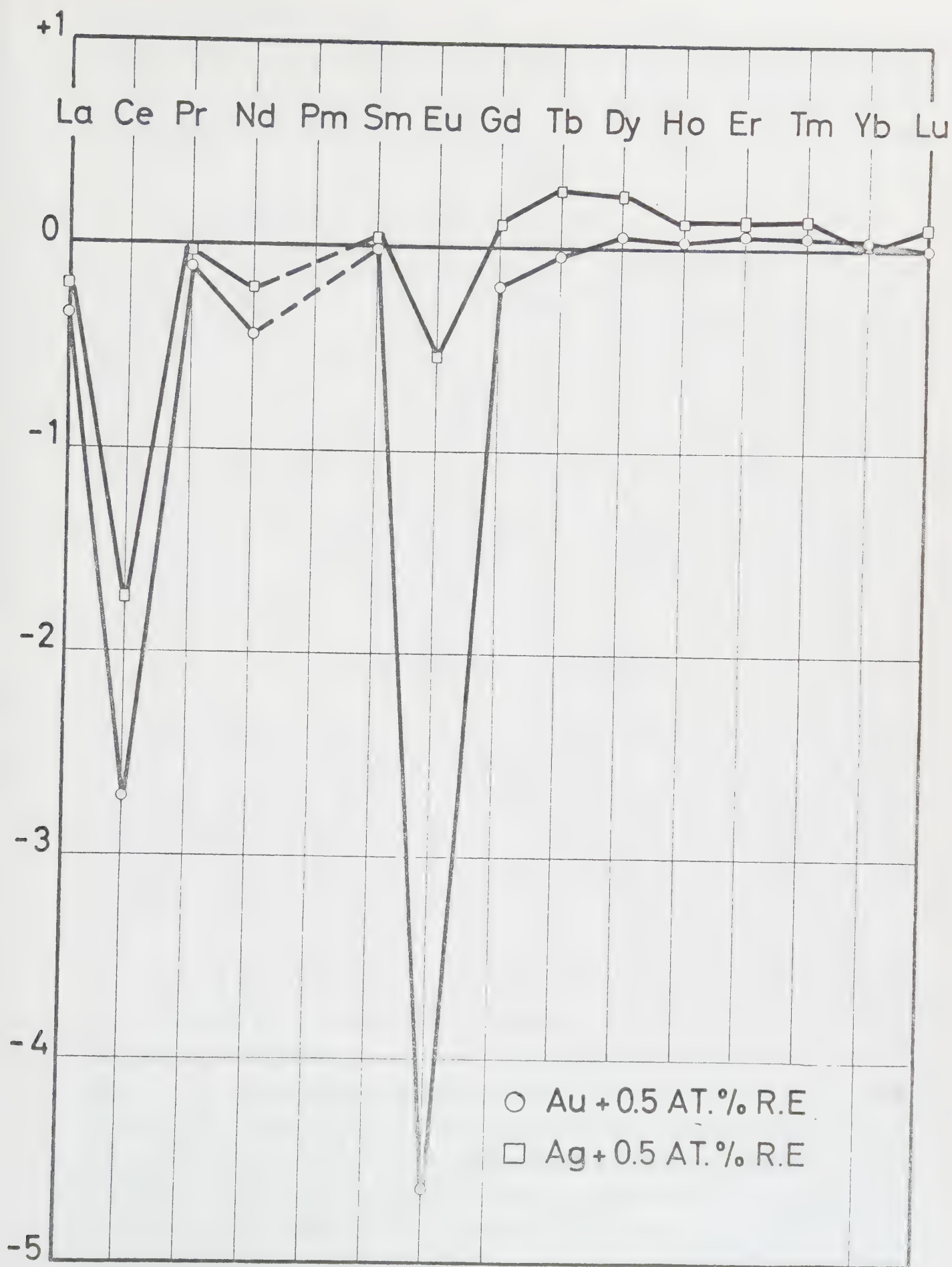


Figure 8

système (non décrit dans le chap. 3, mais dont le principe est de remplacer les résistances Allen-Bradley par des thermocouples). Les résultats des 2 mesures sont en bon accord. D'autre part, des échantillons de mêmes alliages mais provenant de différentes fontes donnent des résultats semblables.

5.3. Discussion des résultats

La première conclusion importante de la fig. 8 est la suivante : le pouvoir thermoélectrique ne peut pas être considéré comme étant anormalement élevé à la température de l'hélium liquide pour la majorité des T.R. dissoutes dans l'or et l'argent. Ceci est en accord avec les considérations de l'introduction de ce chapitre, à savoir que la distance $E_d - E_F$ entre le niveau virtuel et le niveau de Fermi est grande par rapport à la largeur du niveau Λ . La transformation canonique de Schrieffer-Wolff ⁽⁴⁴⁾ établit une correspondance entre l'Hamiltonien d'Anderson et l'Hamiltonien utilisé par Kondo. L'intégrale d'échange s'écrit alors :

$$J = \bar{V}^2 \left[\frac{1}{(E_d - E_F)} + \frac{1}{(E_F - E_d - U)} \right]$$

avec $|E_d - E_F|$, $|E_F - E_d - U| \gg \Lambda$ (ce qui est réalisé dans notre cas), et $\bar{V}^2 = \frac{\Lambda}{\pi_0}$, où π_0 est la densité d'état. Il s'ensuit que J est faible et donc que T_K (§ 3.2) l'est également. L'effet Kondo doit par conséquent se produire à une température beaucoup plus basse qu'avec les éléments 3d. Nos mesures montrent (à part Ce et Eu) qu'effectivement le phénomène de Kondo est absent à 4,2 °K.

L'allure générale de la figure, en passant du La au Lu, est la même pour les 2 matrices hôtes; la valeur de S pour l'argent est déplacée positivement par rapport à celle de l'or. La seule exception, qui fournit un cas intéressant, est donnée par l'alliage AgYb. Cet alliage montre également une anomalie dans les déterminations de solubilité et d'accroissement de résistivité de Bijvoet et al. ⁽³⁸⁾, et ces auteurs suggèrent que l'Yb est bivalent dans l'argent, alors que les autres terres rares sont de façon générale trivalentes (de même que l'Yb dans l'or). Ceci a été par la suite prouvé par les mesures de susceptibilité de Donzé ⁽⁴⁵⁾. On peut alors s'attendre à l'apparition d'anomalies dans les alliages ter-

naires AuAgYb, lorsque le niveau virtuel de l'électron f traverse le niveau de Fermi. Boes et al. ⁽⁴⁶⁾ ont effectivement observé un minimum de résistivité dans l'alliage $\text{Ag}_{82}\text{Au}_{18}\text{Yb}$ et Allali et al. ⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾ ont mis en évidence une anomalie de susceptibilité en utilisant des concentrations similaires. Par contre, une mesure de thermoélectricité ne donnerait probablement pas de résultats spectaculaires, du fait de la résistivité déjà relativement élevée de la matrice hôte AgAu (voir § 2.4). Le cérium dans l'or et l'argent et l'euporium dans l'or présentent un effet thermoélectrique anormalement élevé. Le Ce et l'Eu, avec l'Yb, sont des métaux ayant un comportement anormal bien connu ⁽⁴⁹⁾ lié à la présence de niveaux virtuels 4f proches du niveau de Fermi (valence "instable"). L'euporium est bivalent dans l'or et l'argent et donne un point de Curie ferromagnétique à $6,5^{\circ}\text{K} \pm 0,5^{\circ}\text{K}$ (Donzé ⁽⁴³⁾). Nous avons par conséquent mesuré S également en-dessus de cette température et trouvé que l'effet n'est pas substantiellement diminué. Une contribution au premier ordre, du genre de celle observée dans le chapitre précédent n'est donc pas responsable des grandes valeurs observées.

Il est à remarquer que l'influence d'impuretés telles que le fer doit être examinée soigneusement avant d'interpréter les résultats en termes d'effet Kondo. Prenons par exemple l'alliage AuCe. Nous avons conclu que l'effet est réellement dû au Ce pour les raisons suivantes :

1) L'or est de pureté 5N et les terres rares sont de pureté 3N mais diluées à raison de 0,5 % at. Dans ces dernières, les principales impuretés consistent cependant en autres T.R. plutôt qu'en éléments 3d, par conséquent leur effet peut être négligé. Il reste la contamination produite par les manipulations de préparation de l'alliage. Le fait que l'effet anormal se répète en utilisant l'argent, et en mesurant des échantillons d'AuCe provenant de fontes différentes, écarte la possibilité d'une contamination accidentellement élevée pour cet alliage particulier. Une estimation de la quantité totale de fer (l'élément principalement susceptible de fausser les résultats) contenue dans les échantillons est donnée de la façon suivante : Donzé ⁽⁵⁰⁾ a mesuré la susceptibilité magnétique d'un échantillon d'or "pur" préparé dans les mêmes conditions et trouvé que celui-ci possédait environ 5 p.p.m. de fer. D'autre part,

nous avons mesuré la résistivité à 4,2 °K du même échantillon, mais recuit à 800 °C pendant 2 h. pour éviter l'effet des dislocations, et obtenu une valeur de 0,0046 $\mu\Omega\text{cm}$. Le fer produisant une augmentation de résistivité d'environ 10 $\mu\Omega\text{cm/at } \%$, cette valeur correspond également à environ 5 ppm de fer. Si par conséquent on admet que le Ce ne donne pas d'effet anormal, la valeur de S mesurée devrait être, d'après la relation de Nordheim-Gorter (§ 2.4) :

$$S = S_{\text{Fe}} \frac{\rho_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Fe}} + \rho_{\text{Ce}}}$$

où les ρ_i sont les contributions à la résistivité de l'élément i.

ρ_{Ce} a été obtenu par mesure de résistivité à 4,2 °K : 0,20 $\mu\Omega\text{cm}$. Comme $S_{\text{Fe}} = -14 \frac{\mu\text{V}}{\text{°K}}$ et $\rho_{\text{Fe}} = 0,005 \mu\Omega\text{cm}$, on devrait donc obtenir : $S = -0,35 \frac{\mu\text{V}}{\text{°K}}$, ce qui est environ 10 fois plus faible que la valeur effectivement mesurée.

2) Un autre argument est le fait que la solubilité des T.R. décroît du Gd au La sans présenter d'anomalie particulière pour le Ce. En particulier les T.R. entourant le Ce (La et Pr) ont une solubilité voisine (elle est même plus faible d'un facteur 2 approximativement pour le La) alors qu'elles donnent un pouvoir thermo-électrique beaucoup plus faible.

3) La valeur de S pour l'alliage AuCe mesurée par la suite indépendamment dans un autre laboratoire ⁽⁵¹⁾, et avec des techniques différentes, est en bon accord avec la nôtre.

L'argument (1) ci-dessus peut être appliqué également aux alliages AgCe et AuEu ($\rho = 0,15 \mu\Omega\text{cm}$.) et dans les 2 cas, la valeur de S mesurée est trop élevée pour être expliquée par un effet d'impuretés parasites.

Pour les terres rares, l'Hamiltonien de Kondo a été utilisé par Sugawara ⁽⁴¹⁾ en remplaçant J par $(g-1)J$, (couplage spin-orbite fort). Dans notre cas, les mesures sur le Ce indiqueraient donc une valeur de J positive (en admettant V du même signe que celui du fer dans l'or). Ceci peut sembler étrange, car on s'attend plutôt à ce que l'hybridation s-f provoque un J négatif. La même difficulté apparaît avec les mesures de Sugawara. Ce problème est

discuté et la situation éclaircie dans un récent travail de Coqblin et Schrieffer ⁽⁵²⁾.

Si l'on admet alors que l'effet faible observé par exemple avec les terres rares lourdes est la "queue" d'un maximum dû à une valeur de T_K faible (Suhl ⁽¹³⁾), l'ensemble des mesures semble montrer une corrélation avec le signe de $(g-1)$. Il est à remarquer, cependant, que le changement de signe de $g-1$ se produit précisément aux éléments où la solubilité devient faible, et peut-être dû (pour les terres rares légères autres que Ce et Eu) aux impuretés étrangères discutées ci-dessus.

Chapitre 6 : ALLIAGES A BASE DE PALLADIUM

6.1. Introduction

Dans ce chapitre sont présentées des mesures de S pour le palladium "pur", et $\text{Pd} + \text{Ti}$, V , Cr , Mn , Fe , Co , Ge , Mo , Ru , Re , Os et Te . Le but principal en est d'étudier expérimentalement l'effet d'un métal hôte plus complexe, tel que le palladium, remplaçant un métal "simple" tel qu'un métal noble. La principale difficulté, lors de l'interprétation des mesures, provient du fait qu'aucune théorie n'existe donnant S dans un métal "renforcé par échange", et à fortiori dans un tel métal possédant des impuretés, magnétiques ou non. On en est par conséquent réduit à établir des parallèles et à examiner les différences par rapport aux systèmes connus. De plus, certains arguments théoriques prédisent que l'effet Kondo doit disparaître dans un métal tel que le palladium. Le premier travail expérimental à ce sujet a été effectué par McDonald et al. ⁽³⁾, qui ont mesuré S pour les alliages PdFe , et PdMn entre $0,1^\circ\text{K}$ et 3°K , et ont observé un coefficient de Seebeck faible. Sarachik et Shaltiel ⁽⁵³⁾ ont, sans succès, essayé d'observer un minimum de résistivité dans un alliage PdGd , connaissant la valeur de J déduite par Shaltiel et al. ⁽⁵⁴⁾ des mesures EPR. Par contre, Schwaller et Wucher ⁽⁵⁵⁾ ont mis par la suite en évidence le fait que les alliages PdCr présentent un minimum de résistivité à basse température. Il nous a paru par conséquent intéressant d'étudier ces derniers alliages par des techniques de thermoélectricité, et d'examiner plus minutieusement l'effet d'autres impuretés, sur un domaine de températures relativement large.

6.2. Echantillons

Les échantillons ont été préparés au four à arc par les techniques habituelles. Les métaux utilisés sont de pureté et de provenances suivantes : Pd (5N) Engelhard, Ti (3N) United Mineral et Chem. Corp., Cr (5N) U.M.C., V (2,7 N) Koch Light Lab., Fe (5N) U.M.C., Co (5N) U.M.C., Mn (4N) U.M.C., Te (5N) Fluka, Ru (5N) Engelhard, Re (4N) Engelhard, Os (5N) Engelhard, Mo (4N) U.M.C., Ge (4N) Lonza.

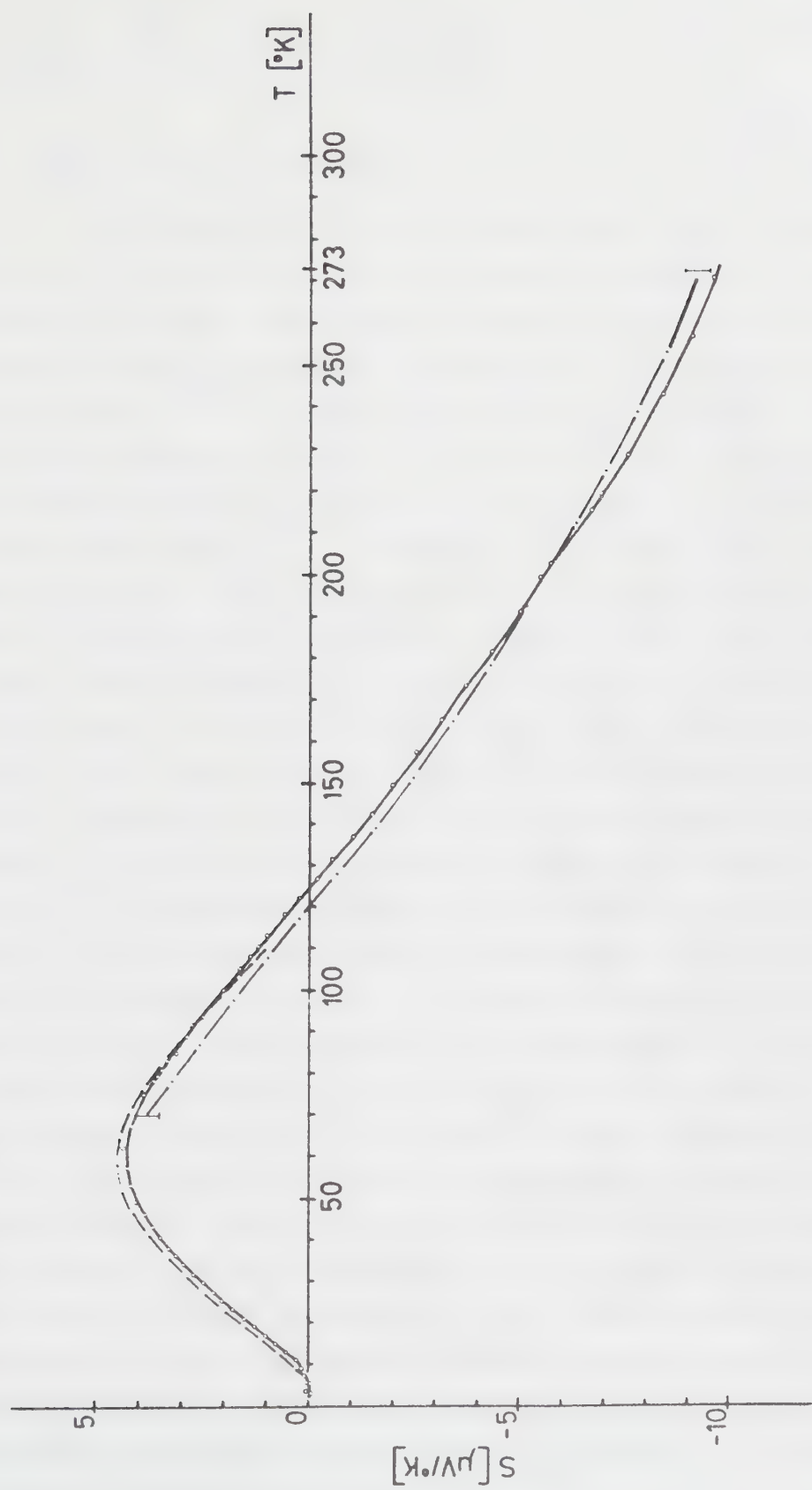


Figure 9

Les échantillons ont été ensuite étirés en fils de 0,2 à 0,3 mm. pour les mesures de thermoélectricité et de résistivité. Une partie des alliages a cependant été conservée pour les mesures de chaleur spécifique et de susceptibilité.

6.3. Mesures et discussion

Un échantillon de palladium pur a tout d'abord été mesuré entre 1,5 °K et 273 °K (fig. 9) avec le système T3. Le pouvoir thermoélectrique du palladium possède la caractéristique d'être fortement négatif à haute température. L'explication en est donnée par Mott ⁽⁵⁶⁾, à l'aide d'un modèle à 2 bandes. La bande d du Pd est presque pleine (le nombre de trous d par atome n'est pas établi d'une façon sûre : 0,36 d'après les expériences d'effet de Haas-van Alphen ⁽⁵⁷⁾ ; cependant il semble que le niveau de Fermi se trouve dans une région où la densité d'état varie fortement en fonction de l'énergie). D'autre part, les électrons s conduisent principalement le courant du fait de leur plus grande mobilité, mais les transitions s-d sont plus probables que les transitions s-s à cause de la densité d'état élevée de la bande d ; le pouvoir thermoélectrique est donc en première approximation proportionnel à la pente de la densité d'état de la bande d. Kimura et Shimizu ⁽⁵⁸⁾ donnent un calcul plus détaillé en se servant de la densité d'état obtenue à partir des mesures de chaleur spécifique dans les alliages Rh-Pd-Ag. La valeur théorique est environ 2 fois trop forte, la différence est attribuée à l'effet des trous d. A plus basse température, un pic positif est observé (fig. 9), ayant son maximum à 60 °K environ, qui est attribué au phonon-drag ⁽⁵⁹⁾ ; il en possède en effet les principales caractéristiques. Nos mesures sont en bon accord avec celles de Coles et Taylor ⁽⁶⁰⁾ (trait mixte) à haute température et Fletcher et Greig ⁽⁶¹⁾ (trait interrompu) à basse température. Le faible écart à 60 °K est attribué au fait que nos échantillons n'ont pas été recuits (impuretés ou dislocations diminuent généralement le phonon-drag car elles augmentent la résistivité thermique du réseau). Le même effet est par exemple observé dans le nickel ⁽⁶²⁾.

Examinons maintenant l'effet d'impuretés sur le pouvoir thermoélectrique du Pd. Très peu de travaux existent à ce sujet,

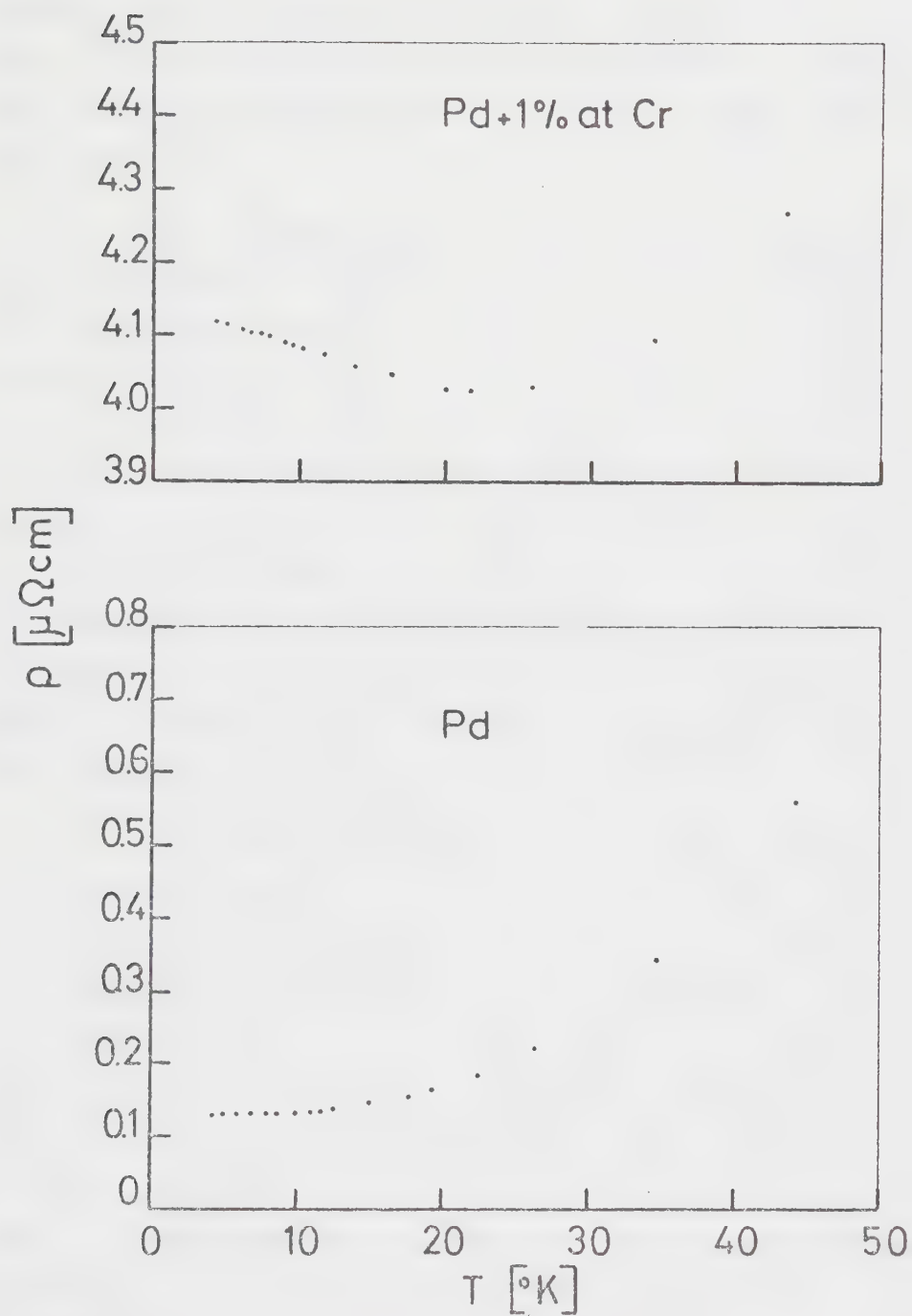


Figure 10

à l'exception des alliages PdAg et PdRh. Fletcher et Greig ⁽⁶¹⁾ ont établi une corrélation entre le signe de S de ces alliages à basse température et la pente de la densité d'état donnée par les mesures de chaleur spécifique : lorsque la concentration de Rh dépasse 5 %, S est positif, alors qu'il est négatif dans les autres cas. Un modèle similaire a été appliqué par Kimura et Shimizu ⁽⁵⁸⁾ à haute température, cependant ils prédisent pour l'Ag une contribution positive alors que l'expérience donne une valeur négative ⁽⁶³⁾.

Les alliages PdCr présentent un comportement de résistivité intéressant. Du fait que les mesures de Schwaller et Wucher ⁽⁵⁵⁾ sont relativement peu précises et peu détaillées à basse température (ils n'ont pas effectué de mesures entre 4,2 °K et 20 °K) et d'autre part pour contrôler que nos échantillons produisent le même effet, nous avons mesuré la résistivité de l'alliage Pd + 1 % at. Cr à l'aide du système R1 (fig. 10). Alors que le Pd "pur" donne une contribution en T^2 à la résistivité ⁽⁶⁴⁾ l'addition de Cr provoque un minimum de résistivité assez prononcé. En dessous de ce minimum, situé à $23 \pm 0,5$ °K, la résistivité tend à une saturation, de façon similaire à l'effet observé dans les métaux nobles présentant un effet Kondo.

Le pouvoir thermoélectrique d'une série d'alliages PdCr a été mesuré entre 4,2 °K et 200 °K à l'aide du système T2. La fig. 11 donne le résultat des mesures, les désignations A,B,C,D,E se rapportant respectivement aux échantillons Pd, Pd + 0,1 % at Cr, Pd + 0,5 % at. Cr, Pd + 1 % at. Cr, Pd + 4 % at. Cr. L'introduction de chrome dans le palladium provoque une forte augmentation du pouvoir thermoélectrique, avec un maximum aux environs de 40 °K. Cet effet n'est pas explicable par un mécanisme de phonon-drag. L'introduction d'impuretés diminue généralement celui-ci et d'autre part, variant en T^3 , sa contribution est négligeable à la température de l'hélium liquide, alors que l'effet observé semble linéaire en fonction de T .

Cet effet, d'environ $+ 10 \frac{\mu V}{^\circ K}$ à 40 °K pour les alliages C et D (mais une certaine partie à cette température est due au phonon-drag), apparaît similaire à celui mesuré à plus haute tem-

Figure 11



pérature dans les alliages AuV ⁽⁶⁵⁾ (de façon générale, les mesures de S dans les métaux nobles montrent un effet positif pour le Cr et le V et négatif pour le Mn, Fe, Co et Ni). Il n'existe malheureusement pas, pour le pouvoir thermoélectrique dû à l'effet Kondo, de théorie donnant une expression analytique valable à toute température et permettant une comparaison détaillée avec les résultats. La théorie de Suhl ⁽¹³⁾ (qui par ailleurs souffre du fait qu'elle est une "approximation logarithmique" ⁽⁶⁾) se présente sous la forme de résultats d'ordinateur, mais prédit un comportement indépendant de la concentration, à faible dilution. Nos mesures montrent qu'effectivement les alliages possédant 0,5 et 1 % de Cr donnent une contribution semblable à basse température (la séparation à haute température des 2 courbes C et D sera discutée plus loin). Un désaccord apparent intervient avec l'alliage B, possédant 0,1 % at. de Cr. En fait, la fig. 10 indique que le Pd "pur" (non recuit) possède déjà une résistivité assez forte à basse température (env. 0,13 $\mu\Omega\text{cm.}$). Nous avons mesuré à 4,2°K la résistivité de l'alliage B. Celle-ci (0,365 $\mu\Omega\text{cm.}$) est relativement faible et par conséquent $S_{\text{mesuré}}$ est, pour cet alliage, plus faible que la valeur réelle S_{Cr} due uniquement à la contribution du chrome. En utilisant la relation de Nordheim-Gorter :

$$S_{\text{Cr}} = S_{\text{mes.}} \frac{\rho_{\text{B}}}{\rho_{\text{B}} - \rho_{\text{Pd}}}, \text{ et on trouve qu'effectivement la valeur}$$

obtenue est à basse température voisine de celle des alliages C et D. Par contre, l'alliage E (4 % at.) met en évidence un effet de concentration d'impuretés, qui produit une diminution du pouvoir thermoélectrique "géant".

Si donc on se restreint à des concentrations faibles, S_{mes} s'accroît rapidement lorsque la concentration augmente (un échantillon avec 0,01 % at. Cr a également été mesuré, avec le système T1), à cause de la résistivité non négligeable du palladium, puis se sature à une valeur élevée. Notre analyse montre cependant que la contribution effective due au chrome est approximativement constante en fonction de la concentration, et ceci permet une première conclusion : l'effet observé est un phénomène faisant essentiellement intervenir une impureté, et n'est pas dû par exemple à un effet d'interactions entre les ions dilués. C'est

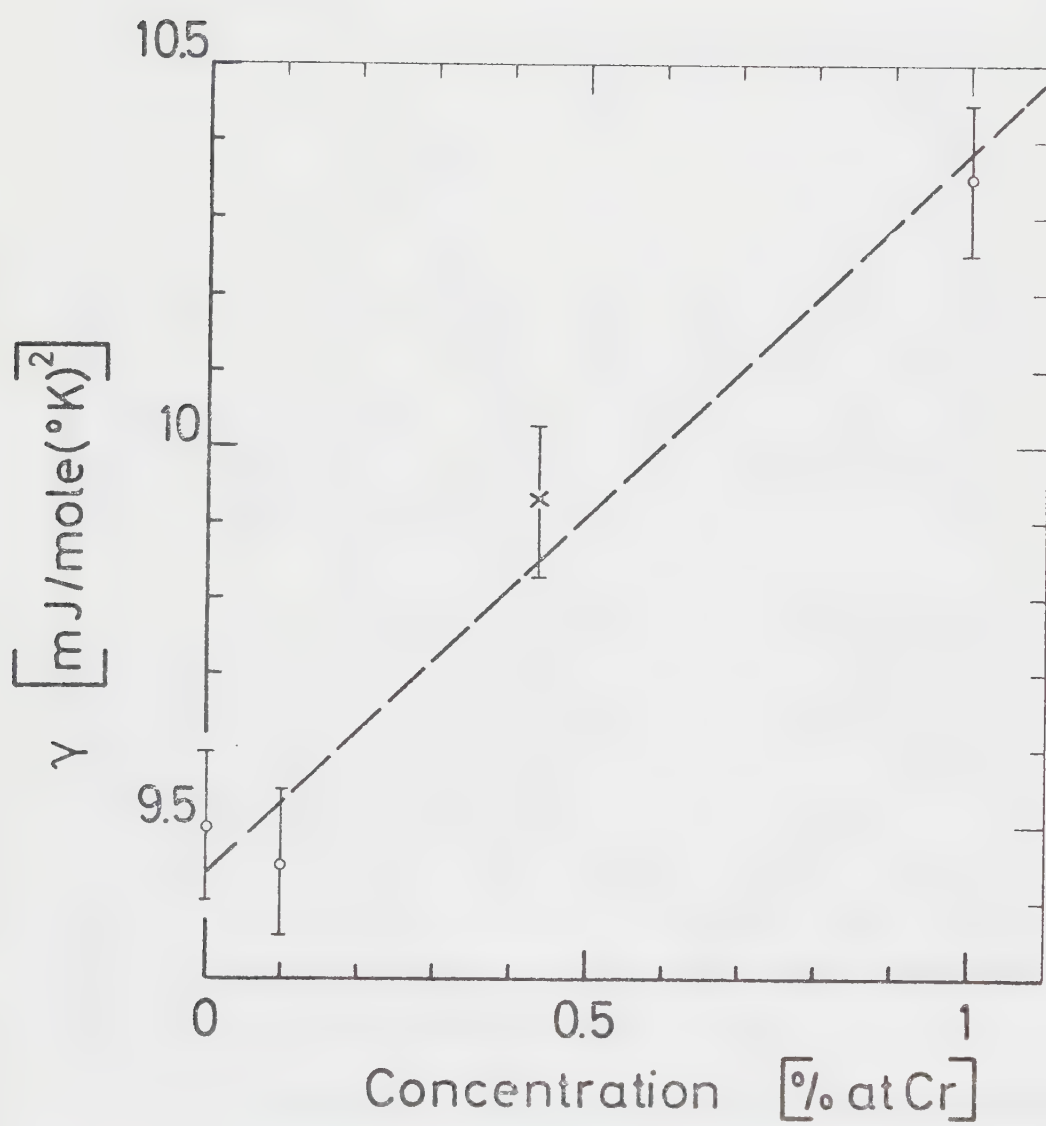


Figure 12

par conséquent la preuve que le comportement anormal des alliages PdCr doit, pour être expliqué, faire intervenir une théorie du type "Kondo" (mais en tenant compte des particularités du métal hôte).

Star et al (67)(68) ont par la suite publié des mesures détaillées de résistivité des alliages PdCr. A faible concentration, la décroissance de résistivité à basse température est proportionnelle à $c \cdot T^2$, où c est la concentration. La fonction d'Applebaum-Kondo ne s'applique donc pas à ces alliages. De façon à observer l'effet de plus fortes concentrations mis en évidence par nos mesures, ils ont également étudié un alliage avec 4 % at. Cr. La résistivité, au lieu de posséder un maximum tel que le donne l'interaction RKKY, est caractérisé par une augmentation de la pente $\frac{d\rho}{c \cdot dT}$. Ils expliquent ceci par un effet de longueur de cohérence, prédit théoriquement par Nagaoka (69) : pour chaque impureté, un certain nombre d'états électroniques est nécessaire pour former l'état "quasi-lié", mais si la concentration dépasse $\frac{T_K}{T_F}$, tous les états sont utilisés et les spins sont seulement partiellement compensés.

Par la décroissance de $\Delta\rho$ à haute température, ces auteurs estiment que $T_K = 100 - 200$ °K. Remarquons qu'une certaine décroissance à haute température n'indique par forcément dans le Pd un comportement "anormal". Cet effet est par exemple observé dans les alliages PdAg et est expliqué (70) par la diminution de la densité d'état lorsque l'argent est ajouté. L'accroissement de résistivité devrait cependant dans ce cas être approximativement de la forme $a - bT$ alors que les mesures du PdCr indiquent un comportement logarithmique.

L'examen de ces alliages par d'autres techniques est utile. Heiniger a observé une augmentation du coefficient de chaleur spécifique approximativement linéaire avec la concentration (fig. 12, où la croix représente la mesure de Star et al. (67)). Ceci, à nouveau, est en accord avec une interprétation en termes d'effet Kondo, le comportement étant similaire à celui des métaux nobles (la situation théorique en ce qui concerne la chaleur spécifique n'est d'autre part pas très claire). Star et al. ont

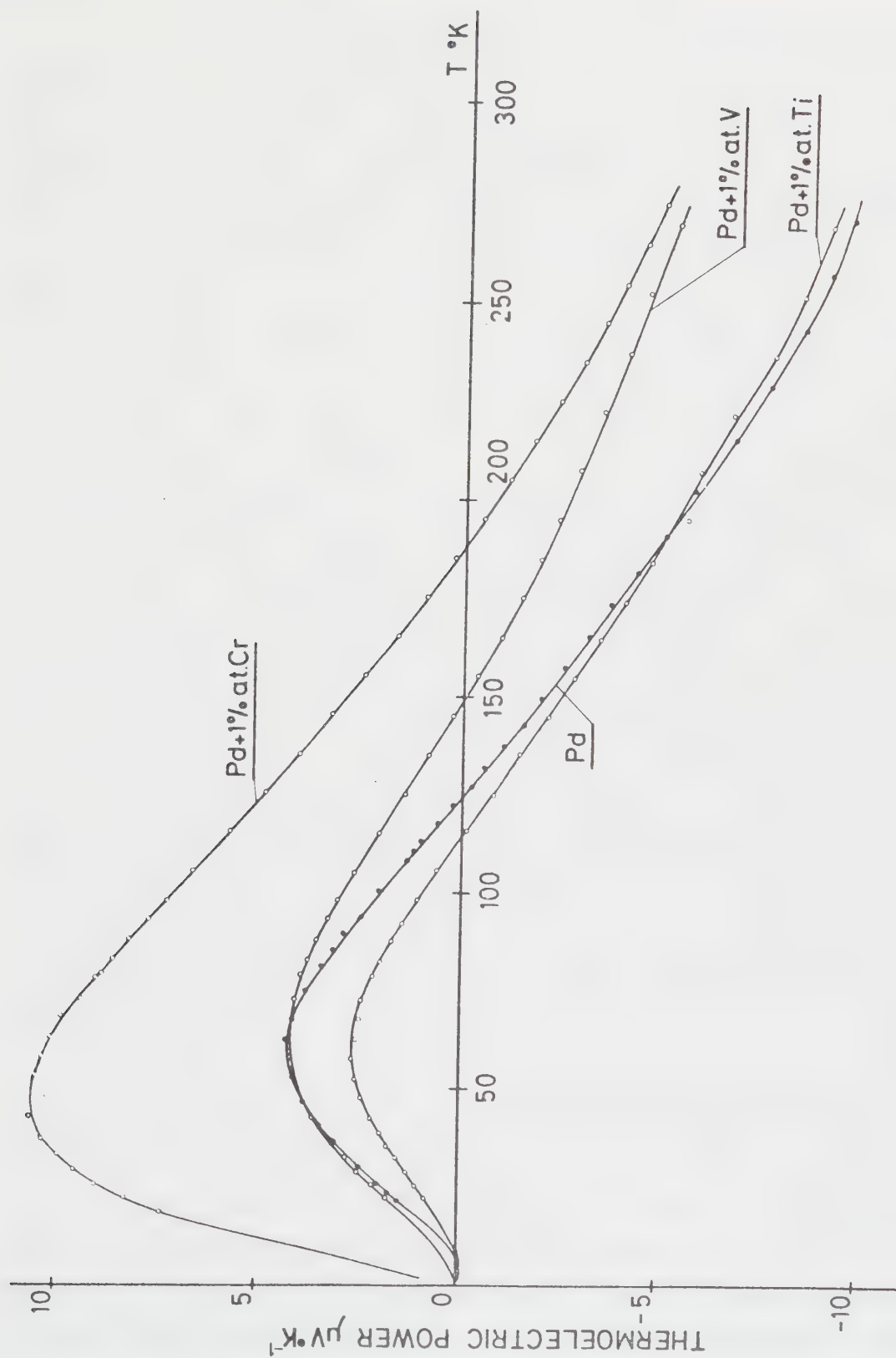


Figure 13

appliqué la formule de Nagaoka $\Delta c \approx \frac{2\pi}{3} \frac{T}{T_K}$ et obtiennent $T_K \cong 200^\circ \text{K}$.

Donzé ⁽⁴³⁾ a effectué des mesures de susceptibilité magnétique. L'interprétation en est difficile, car de faibles concentrations de fer produisent une forte augmentation de χ aux basses températures. On peut cependant tirer certaines conclusions. Tout d'abord, la susceptibilité élevée du palladium ne se trouve pas abaissée proportionnellement au nombre d'électrons des couches du Cr non remplies, comme c'est le cas avec la plupart des autres éléments. Ceci peut être naïvement interprété par la présence d'un certain nombre d'électrons (3) restant localisés sur l'impureté; l'absence d'anomalies spectaculaires semblerait montrer, cependant, que ces électrons se trouvent magnétiquement "compensés". A haute température, les mesures de Burger ⁽⁷¹⁾ semblent indiquer une loi de Curie-Weiss avec $\theta = -120^\circ \text{K}$. Par contre, les alliages à forte concentration (2 - 4 %) montrent un comportement différent (loi de Curie-Weiss à basse température) indiquant une contribution magnétique à basse température. Ceci est donc en accord avec les considérations ci-dessus, basées sur d'autres techniques. Schwaller ⁽⁷²⁾ a mesuré la magnétorésistance d'une série d'alliages PdCr, et a trouvé à $4,2^\circ \text{K}$ un effet observable seulement dans les alliages à forte concentration. En parallèle avec ceci, nous avons étudié à 5°K la magnétothermoélectricité d'un alliage à faible dilution (Pd + 0,1 % at. Cr) à l'aide du système T4. La variation de S jusqu'à 60 KGauss est inférieure à 7 %.

Signalons également les mesures d'orientation nucléaire de Williams ⁽⁷³⁾ donnant des résultats en faveur d'un effet Kondo.

Les valeurs de T_K mesurées par résistivité ou chaleur spécifique semblent au premier abord supérieures à celle obtenue par thermoélectricité (bien que T_K ne soit pas nécessairement située au maximum de S). Il faut cependant remarquer que le même effet qui diminue S dans l'alliage avec 0,1 at % Cr à $4,2^\circ \text{K}$ agit sur les alliages plus concentrés à plus haute température du fait de la résistivité du Pd, qui est très élevée comparée à celle d'un métal noble (à cause de la densité d'état plus élevée). On

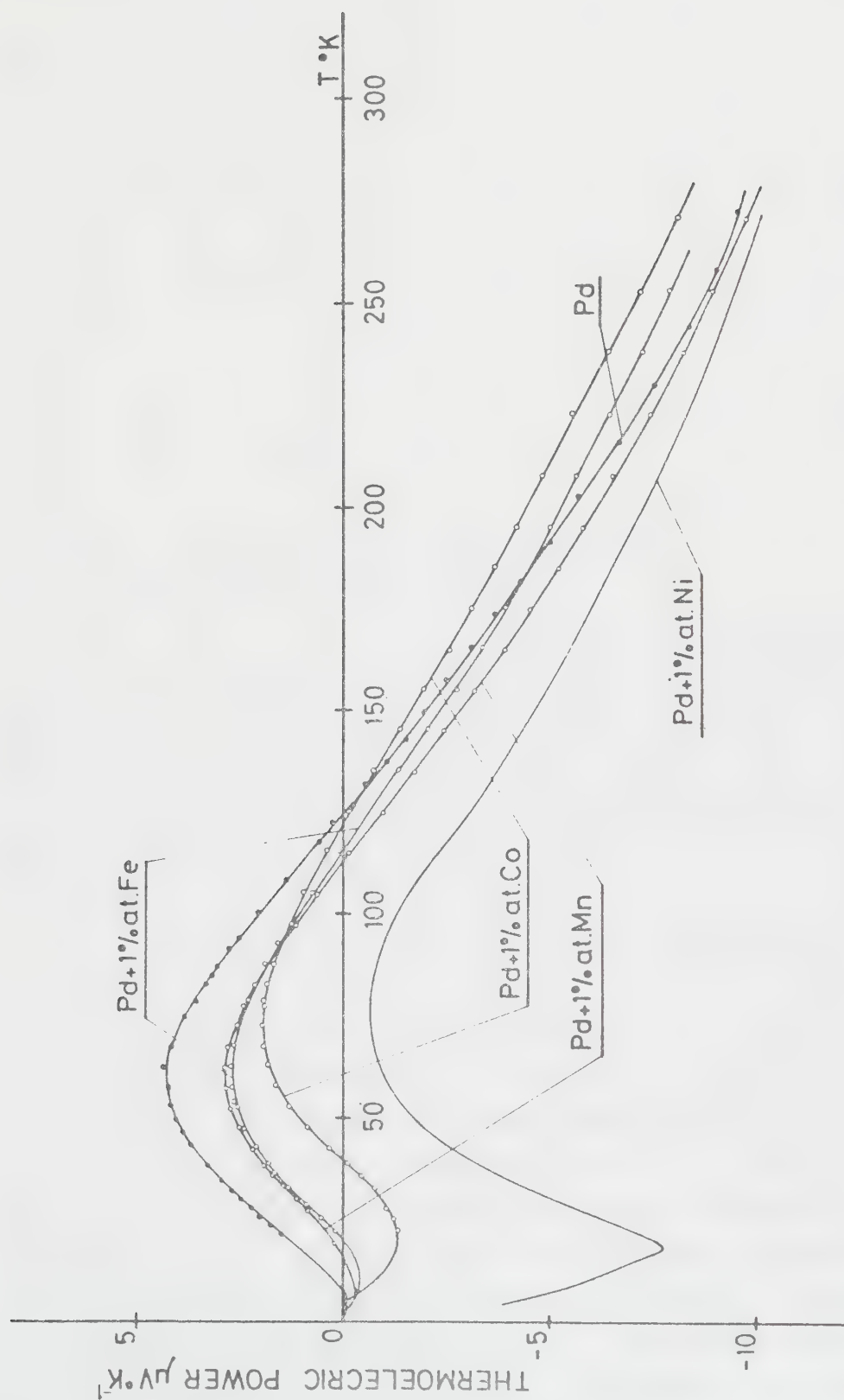


Figure 14

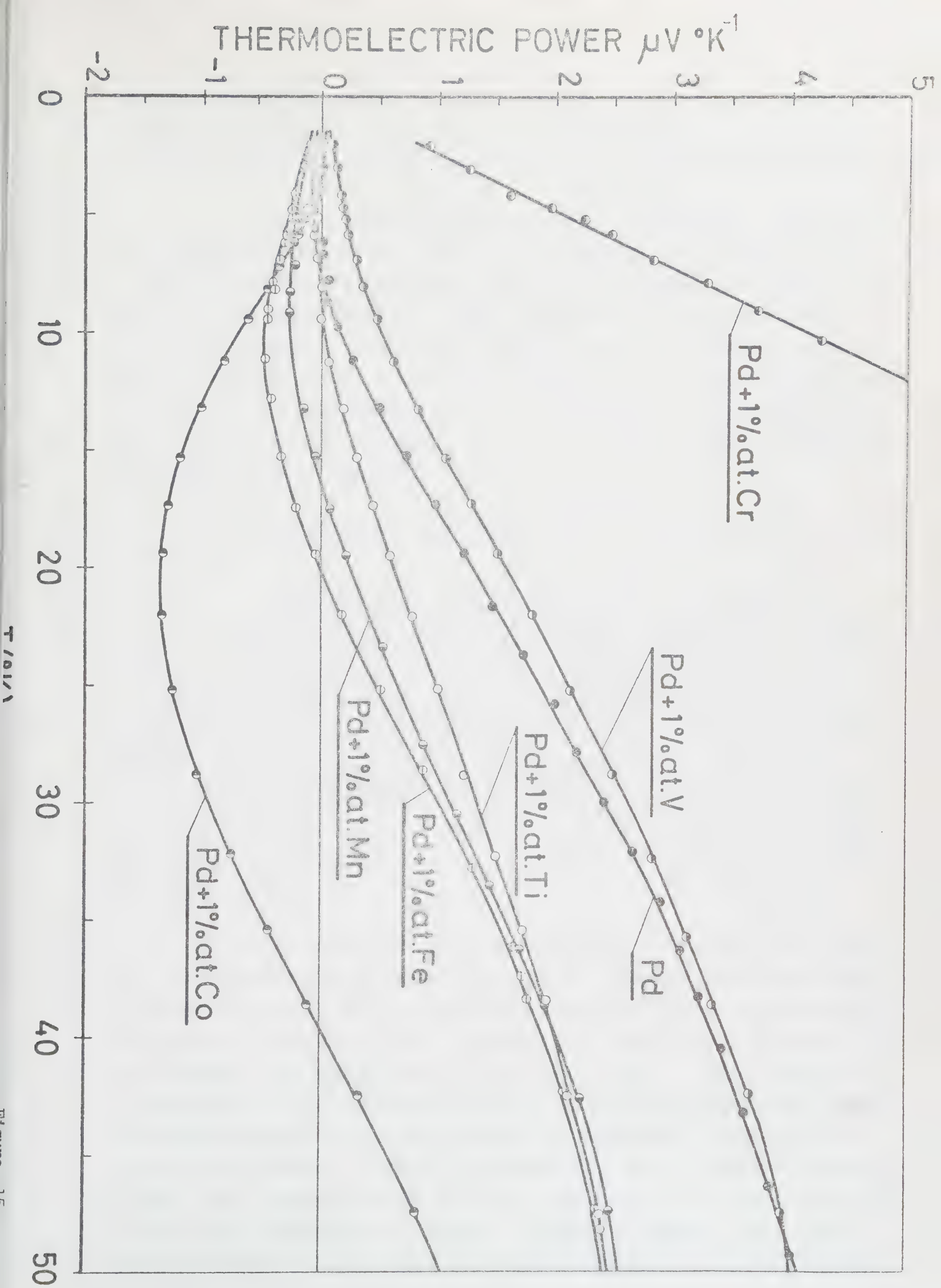
peut constater ceci en remarquant que le maximum de S (40°K env.) se produit lorsque la résistivité du Pd devient relativement importante. Le même effet produit la séparation des courbes C et D de la figure 11. Nous avons calculé, à l'aide de la relation de Nordheim-Gorter, la contribution réelle S_{Cr} en fonction de la température pour un alliage avec 1 % at. Cr. Une complication intervient du fait de la présence (additive) du phonon-drag, qui se trouve probablement diminué par l'introduction du chrome. Celui-ci a été évalué à partir des mesures de l'alliage PdTi (voir plus loin). S_{Pd} dans ce domaine de température a été obtenu par extrapolation des mesures à haute température du Pd "pur". On a alors :

$$S_{\text{Cr}} = (S_{\text{mesuré}} - S_{\text{p.d.}}) \left(1 + \frac{\rho_{\text{Pd}}}{\Delta \rho}\right) + S_{\text{Pd}} \frac{\rho_{\text{Pd}}}{\Delta \rho}$$

où $S_{\text{p.d.}}$ est la contribution du phonon-drag et $\Delta \rho$ l'accroissement de résistivité dû au chrome.

On trouve alors que S_{Cr} , après son accroissement initial, reste pratiquement constant à env. $8 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$ sur un domaine de températures relativement large ($50^{\circ}\text{K} - 200^{\circ}\text{K}$). En comparant avec les métaux nobles et la théorie de Suhl ⁽¹³⁾, la valeur de T_K se trouve donc proche de celle obtenue par mesure de résistivité ou de chaleur spécifique.

Etant donné les caractéristiques particulières des alliages PdCr, il est intéressant d'examiner l'effet d'autres impuretés. L'effet de 1 % at. de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, a été étudié entre $1,5^{\circ}\text{K}$ et 273°K à l'aide du système T3 (fig. 13 et 14, le détail des mesures à basse température est donné en fig. 15). Les mesures de Foiles et Schindler ⁽⁷⁴⁾ sur le PdNi sont également reportées. Ce dernier alliage présente un pouvoir thermoélectrique "géant", avec un pic assez prononcé à $18,5^{\circ}\text{K}$, variant avec la concentration et disparaissant lorsque l'échantillon présente du ferromagnétisme. Bien qu'on ne possède pas de modèle théorique expliquant ce phénomène, les auteurs pensent qu'il a la même origine que le "renforcement" du terme en T^2 de résistivité dû aux fluctuations de spin localisées ⁽⁷⁵⁾⁽⁷⁶⁾



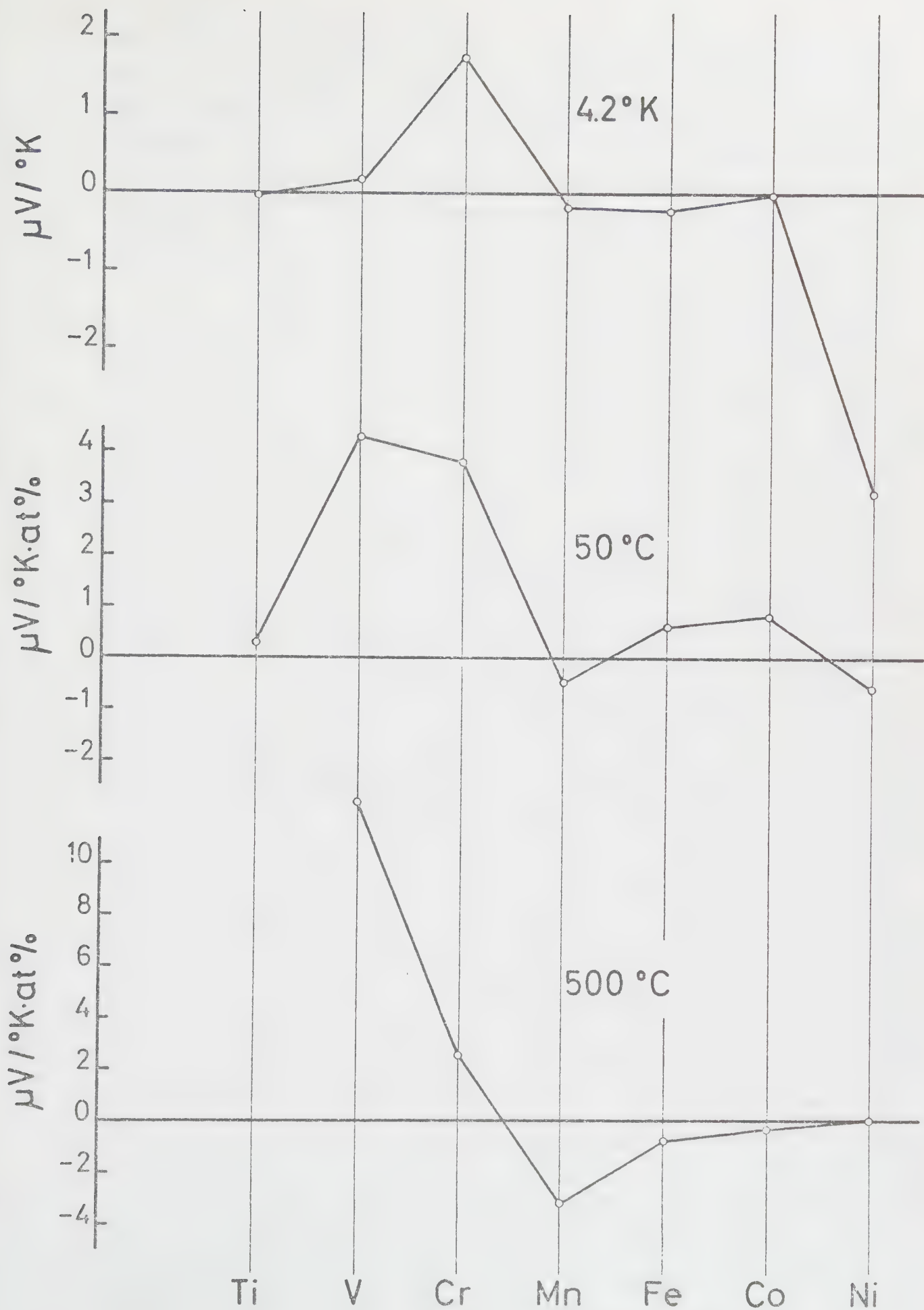
(signalons un parallèle intéressant entre les alliages PdCr et PdNi, les premiers donnant un terme en T^2 négatif et S "géant" positif, les derniers un terme en T^2 positif et S "géant" négatif).

On voit que les mesures sur l'alliage Pd + 1 % Cr sont en excellent accord avec celles de la fig. 11. La plus grande précision permet ici de mieux mettre en évidence la linéarité du pouvoir thermoélectrique à basse température. Si donc on se trouve en présence d'un "vrai" effet Kondo, ces mesures prouvent que lorsque $T \ll T_K$, S est proportionnel à T , ce qui, à notre connaissance, n'a été obtenu par aucune théorie. On remarque également que, de façon générale, seuls les alliages PdCr et PdNi produisent un effet "géant".

Examinons maintenant plus en détail l'effet des autres impuretés.

L'alliage PdTi présente un pouvoir thermoélectrique faible à basse température et proche du Pd "pur" à haute température. On remarque que, comme prévu, le phonon-drag se trouve quelque peu diminué. Cet effet, relativement faible, est d'ailleurs approximativement le même pour les autres impuretés. Cette faible diminution dans le Pd, comparé aux autres métaux hôtes, est discutée par Fletcher et Greig ⁽⁶¹⁾ qui l'ont observée dans les alliages PdAg, PdPt et PdRh. Ils signalent également que la contribution du phonon-drag reste importante à température relativement élevée.

L'alliage PdV, bien que présentant à haute température des accroissements de résistivité et de pouvoir thermoélectrique semblables à ceux de l'alliage PdCr ne donne qu'une contribution faiblement positive à basse température. Daybell et Steyert ⁽⁷⁷⁾ ont reporté les températures caractéristiques T_K de différentes impuretés 3d dans les métaux nobles. L'allure générale (en échelle logarithmique) est une courbe en V présentant un minimum au centre de la série. Pour le vanadium, T_K (qui n'est pas nécessairement une température de Kondo au sens strict du terme, voir réf. 3) est donc beaucoup plus élevé qu'avec le chrome. Nos mesures montrant que l'alliage PdCr présente un maximum de S à relative-



ment haute température, il est alors tentant de supposer que dans l'alliage PdV le même effet anormal se produit à de très hautes températures. La fig. 16 montre qu'à 500 °C l'effet du vanadium devient très élevé (le graphique supérieur est obtenu d'après nos mesures, le graphique intermédiaire représente $S_{\text{alliage}} - S_{\text{Pd}}$ par at. % d'après Zwingmann ⁽⁷⁸⁾ à 50 °C, et le graphique inférieur les résultats d'Aldred ⁽⁷⁹⁾ à 500 °C).

Passons maintenant aux alliages PdCo, PdFe et PdMn, produisant l'apparition de ferromagnétisme dans le domaine de températures utilisé (le point de Curie du dernier alliage étant de l'ordre de 4 °K ⁽⁵³⁾). A haute température, les alliages PdCo et PdFe donnent une légère contribution positive, l'alliage PdMn une légère contribution négative. A 80 °K, par contre, les 3 échantillons ont approximativement le même pouvoir thermoélectrique, plus faible que celui du Pd à cause de l'effet réducteur sur le phonon-drag. A 70 °K, le PdCo présente une anomalie caractérisée par une variation rapide de la pente $\frac{dS}{dT}$ et une tendance vers les valeurs négatives. Manifestement, cette anomalie est liée à l'apparition du ferromagnétisme. Un tel effet a été observé dans le nickel et est discuté par Mott ⁽⁸⁰⁾ : la polarisation de spin des électrons place ceux-ci dans des régions d'énergie où la pente de la densité d'état est différente et donc S prend une valeur différente. Schwaller ⁽⁷²⁾, par des mesures de résistivité, a estimé à 70 °K le point de Curie T_C de cet alliage; nos mesures s'accordent donc bien avec cette valeur. Le même effet, quoique beaucoup plus faible, est observé dans l'alliage PdFe à 30 °K environ (mesures de résistivité de Mydosh et al. ⁽⁸¹⁾: 29 ± 6 °K). De façon à mieux observer ce phénomène et à comparer avec les mesures de résistivité, nous avons mesuré un échantillon de Pd + 5 % at. Fe, qui possède un point de Curie en dehors de la zone du pic du phonon-drag. La fig. 17 donne les résultats entre 77 °K et 273 °K. ρ_1 indique T_C obtenu d'après la résistivité par Mydosh et al. ⁽⁸¹⁾, ρ_2 celui de Longworth et Tsuei ⁽⁸²⁾ et M d'après les mesures de magnétisation de Crangle et al. ⁽⁸³⁾ (les autres mesures que celles de résistivité donnent d'ailleurs un T_C constamment supérieur, ceci est discuté par Mydosh et al.) Longworth et Tsuei ont effectué une étude détaillée de la pente

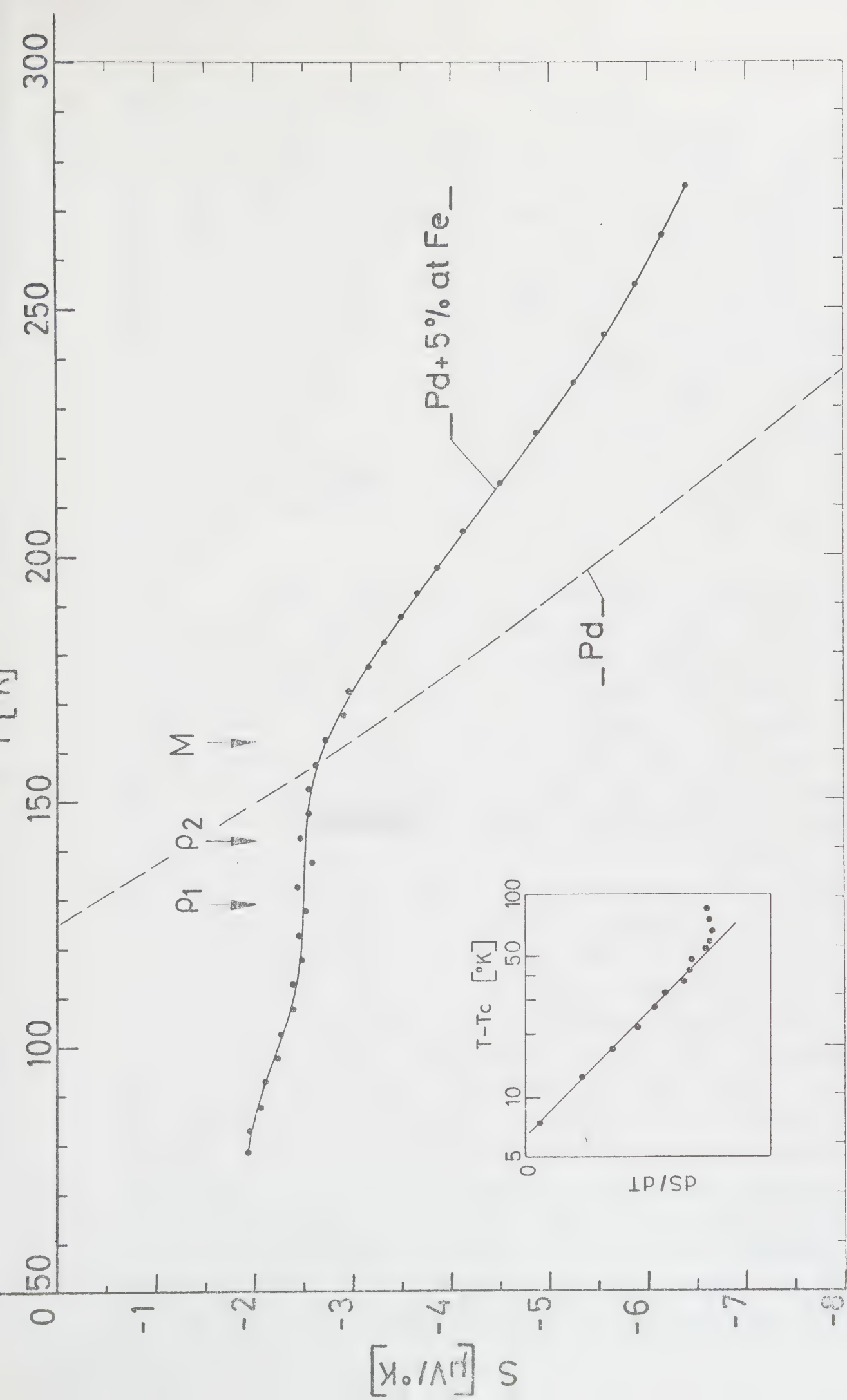


Figure 17

$\frac{d\sigma}{dT}$ à travers la région de transition. Leur point de Curie est 142 ± 1 °K, défini par le maximum de $\frac{d\sigma}{dT}$. Nos mesures, par détermination du maximum de $\frac{dS}{dT}$, donnent 140 ± 5 °K. En-dessus de T_C , $\frac{d\sigma}{dT}$ montre une divergence logarithmique, prévue théoriquement par Fisher et Langer ⁽⁸⁴⁾ et due aux fluctuations de la magnétisation près du point critique; $\frac{d\rho}{dT}$ varie donc comme la chaleur spécifique magnétique. Il est intéressant d'examiner si un tel effet est observable sur S. Dans notre cas, cette observation est rendue délicate à cause de la précision, $\frac{dS}{dT}$ étant la 2ème dérivée de la grandeur mesurée. Cependant la pente de la courbe de la fig. 17 semble linéaire en fonction de $T-T_C$ reporté sur une échelle logarithmique (graphique au bas de la fig.). Une valeur de T_C plus grande ou plus faible que 140 °K ne donne pas un si bon accord.

Seuls donc le Cr et le Ni, disposés sur le tableau périodique de chaque côté des éléments provoquant du ferromagnétisme, donnent donc un effet anormalement élevé sur la pouvoir thermoélectrique. Qu'en est-il des éléments 4d ou 5d ? Le molybdène, élément disposé dans la même colonne que le chrome, ne donne qu'une valeur de S faible à basse température (de l'ordre de 0,2 $\frac{\mu V}{^\circ K}$ à 5 °K, mesurée à l'aide du système T1). D'autres éléments, tels que le Re et le Ru, provoquent une diminution de susceptibilité du Pd anormale ⁽⁸⁵⁾, similaire à l'effet du Cr, et généralement expliquée par le fait qu'une partie seulement des électrons des couches incomplètes remplissent la bande d. La fig. 18 donne le pouvoir thermoélectrique des alliages Pd + 1 at. % Ru, Re, Os mesuré entre 4,2 °K et 200 °K à l'aide du système T3. On voit que celui-ci prend des valeurs assez élevées, quoique la pente $\frac{dS}{dT}$ à basse température soit inférieure à celle du Cr; le maximum apparent de S se produisant à une température plus élevée. On remarque également que S est positif, en contradiction, semble-t-il avec une interprétation en termes d'effet Kondo, les impuretés disposées sur le tableau périodique à droite du Cr donnant généralement une contribution négative. Nous avons mesuré la résistivité de l'alliage PdRu à l'aide du système R2 pour détecter la présence éventuelle d'un minimum. La variation, entre 1,5 °K et 4,2 °K, est inférieure à 0,001 %. Elle est par conséquent 50 fois

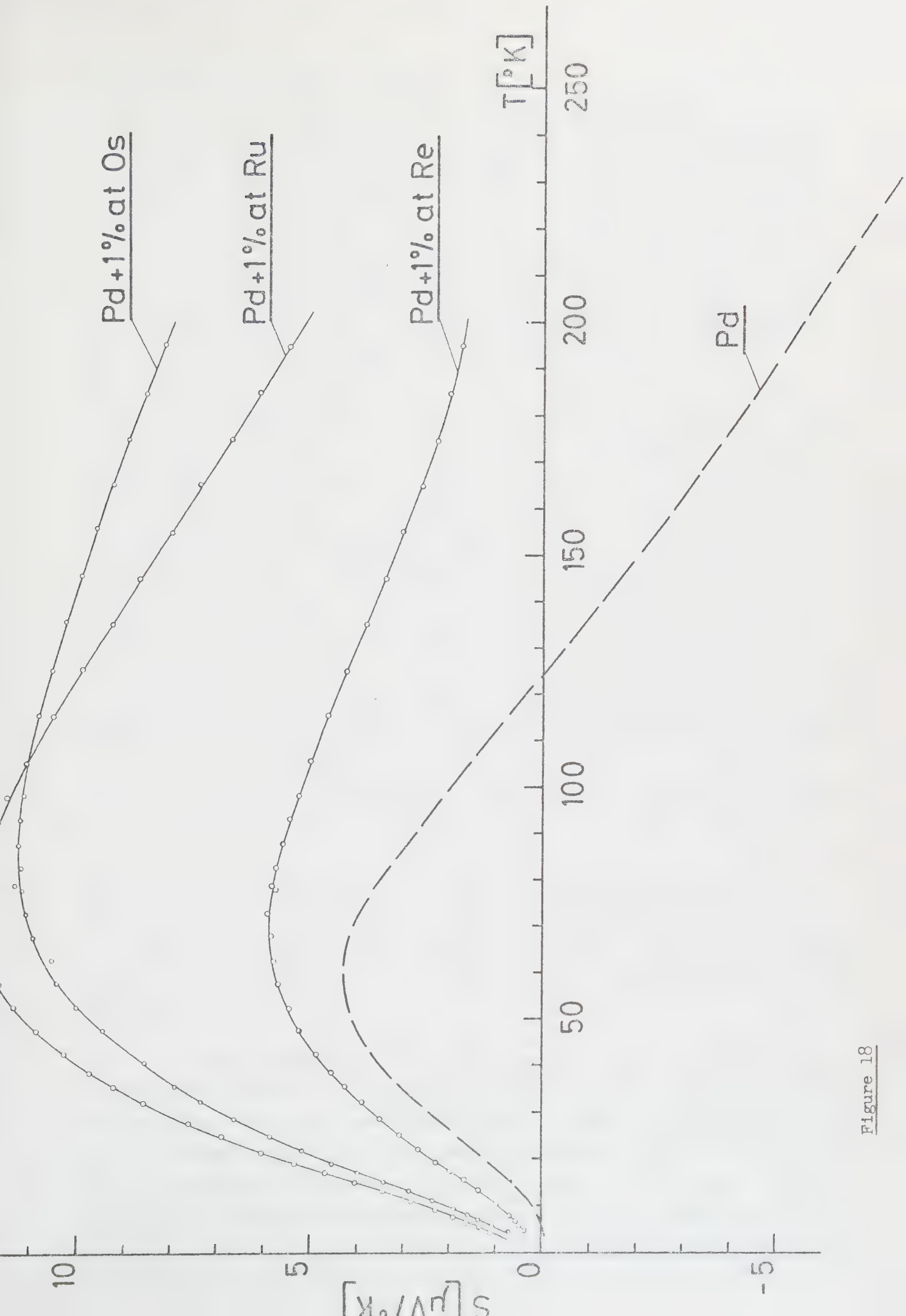


Figure 18

inférieure, au moins, à celle du Cr; s'il existe un minimum de résistivité, celui-ci est donc très faible. Signalons d'autre part que cet alliage produit une diminution du coefficient de chaleur spécifique électronique ⁽⁸⁶⁾, alors qu'une augmentation est observée dans le PdCr.

Laissons pour le moment de côté ces alliages et examinons l'effet d'une impureté qui ne soit pas un élément ayant une couche d incomplète. A haute température, la différence $S_{\text{alliage}} - S_{\text{Pd}}$ par % d'impuretés 5 sp suit une loi simple : $\Delta S = a + b(z-1)^3$ (tandis que $\Delta \rho = a' + b'(z-1)^2$) où z est la valence (Zwingmann ⁽⁸⁷⁾). La contribution b est positive, alors que a (qui correspond à ΔS pour l'argent) est négatif. Ceci montre que, malgré que ces éléments produisent un effet semblable à l'argent sur la susceptibilité (c'est-à-dire une diminution proportionnelle au nombre d'électrons 5 sp), l'effet est différent sur le pouvoir thermoélectrique. Zwingman ne donne pas d'explication à cette loi. Un effet de phonon-drag est peu probable, les mesures sur les éléments 3d montrant que celui-ci est peu sensible à la nature de l'impureté. On peut calculer l'effet des trous d à l'aide d'un modèle à 2 bandes, en parallèle, et en gardant seulement le premier ordre par rapport à la concentration:

$$\Delta S = \frac{1}{(\rho_s + \rho_d)^2} \{ (S_d - S_s)(\Lambda \rho_s \rho_d - \Lambda \rho_d \rho_s) + (\rho_s + \rho_d)(\Lambda \rho_s \rho_d + \Lambda \rho_d \rho_s) \}$$

En calculant les grandeurs ci-dessus par exemple à l'aide de la densité d'état donnée par les mesures de chaleur spécifique des alliages Rh-Pd-Ag, il est possible de trouver ΔS positif, cependant l'effet est faible et la simple loi en $(z-1)^3$ n'est pas explicable.

Nous pensons qu'il s'agit de la "version Pd" de la théorie de Friedel ⁽⁸⁸⁾ sur les alliages dilués. ΔS doit alors être proportionnel à la valence (dans le cas de déphasages faibles) et à la température. La puissance 3 observée dans le Pd provient de la grande résistivité à haute température de ce métal (en appliquant la relation de Nordheim-Gorter, ΔS se trouve multiplié par une contribution au carré due à $\Delta \rho$). A basse température, cet

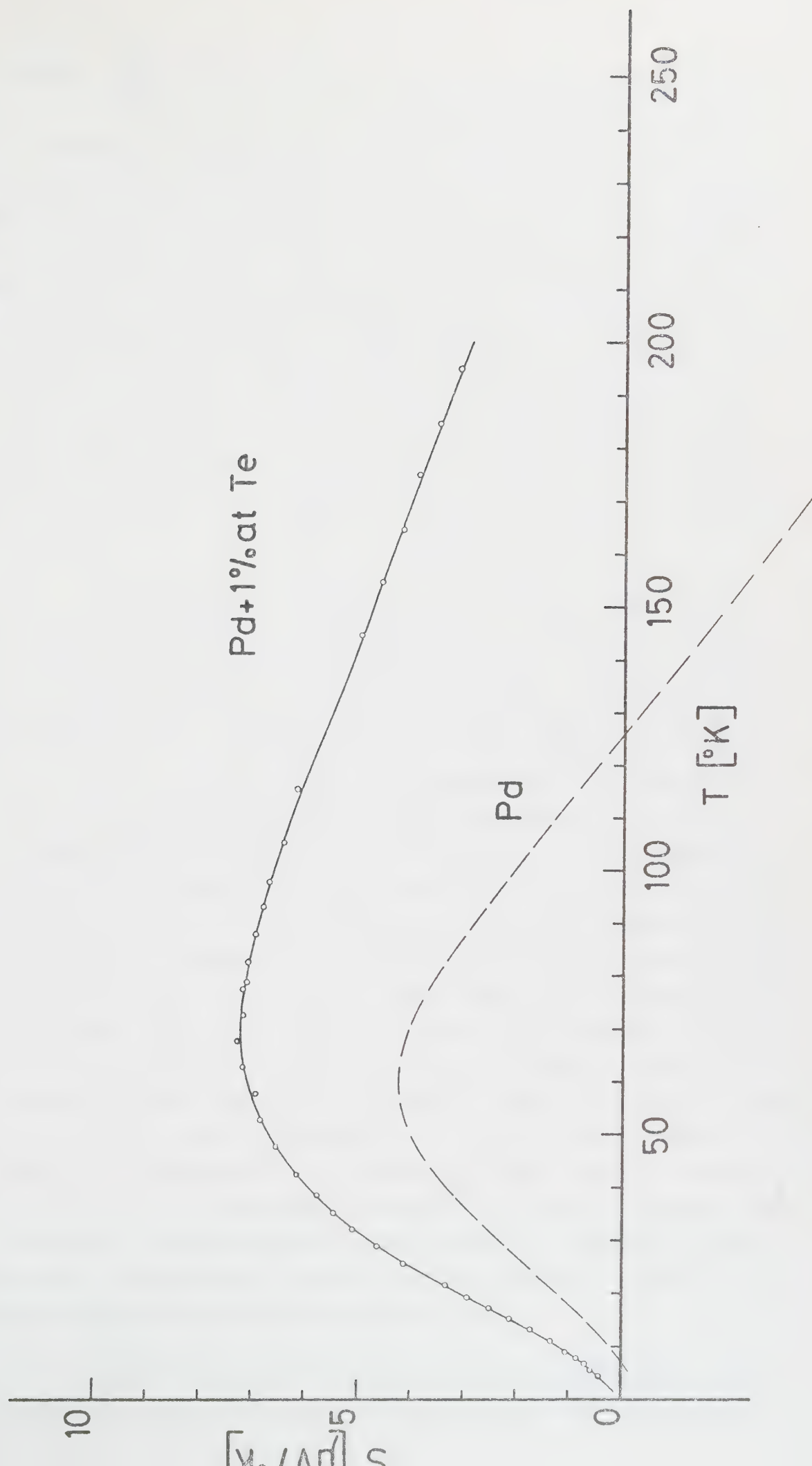
effet de résistivité devrait disparaître, et on devrait observer un pouvoir thermoélectrique positif (pour autant que la valence soit assez élevée), indépendant de la concentration à faible dilution. La fig. 19 montre le résultat obtenu (en accord) sur un échantillon Pd + 1 % Te (système T3). Une concentration différente produit un effet du même ordre. Remarquons que la valeur de S à basse température est environ 10 fois plus élevée que dans un métal noble comme l'Ag ⁽⁸⁹⁾. Signalons également qu'un effet similaire a été observé dans un alliage Pd + 1 % Ge (mesuré à l'aide du système T1).

Revenons maintenant aux éléments 4d ou 5d. Une interprétation en termes de déphasages devient difficile (voir cependant Gautier ⁽⁸⁶⁾). Une vision plus claire est donnée par Moriya ⁽⁹⁰⁾, qui utilise les théories d'Anderson et de Wolff ⁽⁹¹⁾, et présente des résultats calculés à l'ordinateur. Il remarque que dans un métal de transition, tel que Pd, possédant des impuretés de transition, la largeur du niveau virtuel est du même ordre que la largeur de la bande. La densité d'état n'est plus alors lorentzienne et simplement ajoutée à celle du métal hôte, mais peut prendre des formes compliquées suivant la forme de la bande d et la position du niveau virtuel; il n'est par conséquent pas étonnant d'observer des valeurs de S (dépendant de la pente de la densité d'état) relativement grandes. Notons par ailleurs qu'un seul pic est observé lorsqu'on mesure les résistivités des éléments 4d successivement ⁽⁸⁷⁾ (contrairement aux éléments 3d), ce qui indique que ces impuretés ne sont pas magnétiques.

Revenons à présent au problème du PdCr. Son pouvoir thermoélectrique, quoique grand, n'est somme toute pas beaucoup plus élevé que celui des alliages PdRu et PdOs. Cependant, calculons, à l'aide de la relation de Nordheim-Gorter, la pente $\frac{dS}{dT}$ à basse température prédite par les mesures de Δ_0 et ΔS à haute température ⁽⁷⁸⁾⁽⁸⁷⁾, pour la série des alliages mesurés dans ce travail, et en admettant un pouvoir thermoélectrique effectif des impuretés proportionnel à la température (comme le prédisent les simples théories de diffusion ou celle de Friedel). Celle-ci est alors :

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\text{calc.}} = \frac{1}{323 \Delta_0} r(S_{\text{Pd}} + \Delta S) \left(\frac{323}{293} \circ_{\text{Pd}} + \Delta_0 \right) - \frac{323}{293} \circ_{\text{Pd}} S_{\text{Pd}}$$

Figure 19



Le facteur $\frac{323}{293}$ provient du fait que la résistivité a été mesurée à 20 °C, mais le pouvoir thermoélectrique à 50 °C environ (une extrémité de l'échantillon à 0 °C et l'autre à 100 °C). Cette estimation est seulement approximative (elle ne tient pas compte d'effets secondaires tels que dilatation, phonon-drag, effet des trous d, etc...) On définit, par conséquent, un comportement "normal" si l'alliage présente à basse température une valeur $(\frac{dS}{dT})_{\text{mes.}}$ du même ordre que $(\frac{dS}{dT})_{\text{calc.}}$, et un comportement "anormal" si les 2 grandeurs diffèrent considérablement. La table de la page suivante donne ces valeurs pour les alliages non ferromagnétiques. La valeur de S à 4,2 °K y est également figurée. Les valeurs de $(\frac{dS}{dT})_{\text{exp.}}$ pour Ag et Rh sont tirées du travail de Fletcher et Greig (61), celle du Ni est estimée d'après Foiles et Schindler (74).

Une conclusion s'impose alors : seuls les alliages PdCr et PdNi présentent un comportement "anormal". En particulier, le Cr donne un pouvoir thermoélectrique à basse température 16 à 17 fois plus grand que celui prévu par les mesures à hautes températures, tandis que les valeurs $(\frac{dS}{dT})_{\text{exp.}}$ et $(\frac{dS}{dT})_{\text{th.}}$ pour le Ru sont du même ordre. La comparaison n'est pas possible pour les alliages PdRe et PdOs du fait du manque de données à haute température, cependant, par similitude avec les éléments 4d, on peut admettre que ΔS est relativement élevé à haute température et donc que la valeur de $(\frac{dS}{dT})_{\text{exp.}}$ n'est pas "anormale". Ceci n'exclut pas, évidemment, la présence d'un effet "anormal" à très haute ou très basse température. Remarquons les signes opposés pour l'alliage PdRh. Cet effet est explicable par les mesures de chaleur spécifique, qui montrent un pic de densité d'état à 5 % de rhodium (correspondant à 300 °K environ par un modèle de bande rigide) et donc à haute température une partie des électrons "sentent" une pente de densité d'état de signe opposé. Cette particularité ne se retrouvant pas avec les autres éléments, ceci est une preuve supplémentaire que la courbe de densité d'état obtenue par ces mesures de chaleur spécifique ne peut être simplement étendue aux impuretés autres que Rh.

Signalons que des alliages à base de palladium contenant des terres rares (Gd, Eu, Ce), mesurés avec le système T1, ne

Elément dilué	$S_{4,2^{\circ}\text{K}}$ ($\mu\text{V}/^{\circ}\text{K}$)	$(\frac{dS}{dT})_{\text{exp.}}$ ($\mu\text{V}/^{\circ}\text{K}^2$)	$(\frac{dS}{dT})_{\text{th.}}$ ($\mu\text{V}/^{\circ}\text{K}^2$)
Ti	-0,04	-0,01	-0,024
V	+0,15	+0,036	+0,033
Cr	+1,74	+0,414	+0,025
Mn	-0,18	-0,042	-0,043
Fe	-0,22		
Co	-0,02		
Ni	-3,9	(-0,93)	-0,06
Ru	+1,00	+0,238	+0,150
Rh		-0,075	+0,137
Ag		-0,082	-0,078
Te	+0,42	+0,100	+0,144
Re	+0,35	+0,083	
Os	+0,72	+0,171	

donnent qu'un pouvoir thermoélectrique faible à basse température.

Résumons les résultats obtenus. Les alliages ferromagnétiques présentent une anomalie caractérisée par un changement rapide de la pente $\frac{dS}{dT}$ près de la température de transition. Les autres peuvent donner un pouvoir thermoélectrique élevé, cependant seuls le PdCr et le PdNi montrent un effet "anormal" dans notre domaine de températures. Nos mesures prouvent que l'effet "géant" dû au chrome est lié à un effet faisant intervenir une seule impureté en interaction avec son voisinage. Elles montrent également, en parallèle avec les mesures de résistivité, de chaleur spécifique, et de susceptibilité, que cet effet est similaire à l'effet Kondo observé dans le système M.N. + 3d. On peut alors se questionner sur l'origine physique du phénomène. Est-ce un "vrai" effet Kondo ? Comme signalé dans l'introduction de ce chapitre, on s'attend généralement à ce que l'effet Kondo disparaisse dans un métal "renforcé par échange", (voir cependant Doniach ⁽⁹²⁾). Plusieurs auteurs ⁽⁶⁷⁾⁽⁹³⁾ ont remarqué la correspondance existant entre l'effet Kondo et la polarisation antiparallèle locale des électrons produite par le Cr, alors que des impuretés telles que Co ou Fe produisent un moment supplémentaire (polarisation parallèle dans le métal hôte). Ceci pourrait être donc la "version Pd" de l'effet Kondo, le couplage entre l'impureté et les sites antiparallèles voisins disparaissant lorsque la température augmente. Il est alors remarquable qu'un tel phénomène donne des propriétés identiques à celles de l'effet Kondo observé dans les métaux nobles, avec seulement une température caractéristique T_K plus élevée (l'appeler température de Kondo ou non devient une question de définition).

6.4. Application pratique

Les valeurs de S positives et élevées des alliages PdCr, PdRu et PdOs sont intéressantes pour la mesure des basses températures à l'aide de thermocouples. Idéalement, une sensibilité maximum est obtenue lorsque les 2 bras d'un thermocouple sont formés de 2 métaux possédant des grands pouvoirs thermoélectriques mais de signes opposés. Jusqu'à présent, cependant, seules

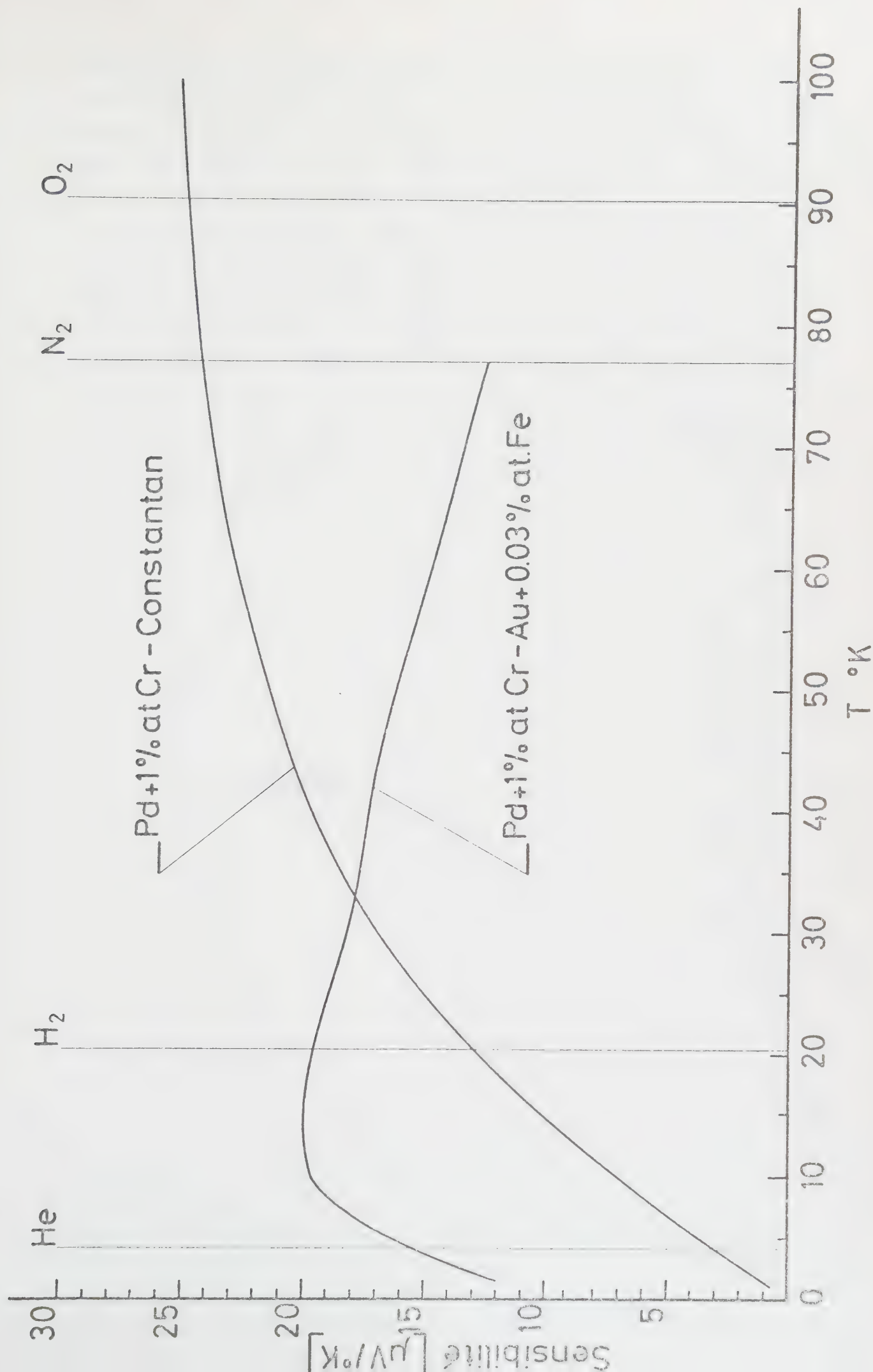


Figure 20

des valeurs de S géantes négatives ont été observées à basse température (l'alliage AuFe est l'exemple classique). On choisissait alors pour l'autre bras du thermocouple un métal présentant une thermoélectricité faible (Cu, Ag normal, chromel,...). L'utilisation d'un alliage à base de palladium permet donc d'améliorer la sensibilité. La fig. 20 donne la sensibilité d'un thermocouple Pd + 1 % at. Cr - Au + 0,03 % at. Fe et celle d'un thermocouple Pd + 1 % at. Cr - constantan. La sensibilité du premier atteint environ $20 \frac{\mu V}{^{\circ}K}$ entre $10^{\circ}K$ et $20^{\circ}K$, celle du deuxième environ $25 \frac{\mu V}{^{\circ}K}$ dans le domaine azote liquide - oxygène liquide. La fig. 21 montre la sensibilité des thermocouples Pd + 1 % at. Os - constantan et Pd + 1 % Ru - constantan. Celle-ci est supérieure à $20 \frac{\mu V}{^{\circ}K}$ à $50^{\circ}K$ et est de l'ordre de $35 - 40 \frac{\mu V}{^{\circ}K}$ à $200^{\circ}K$.

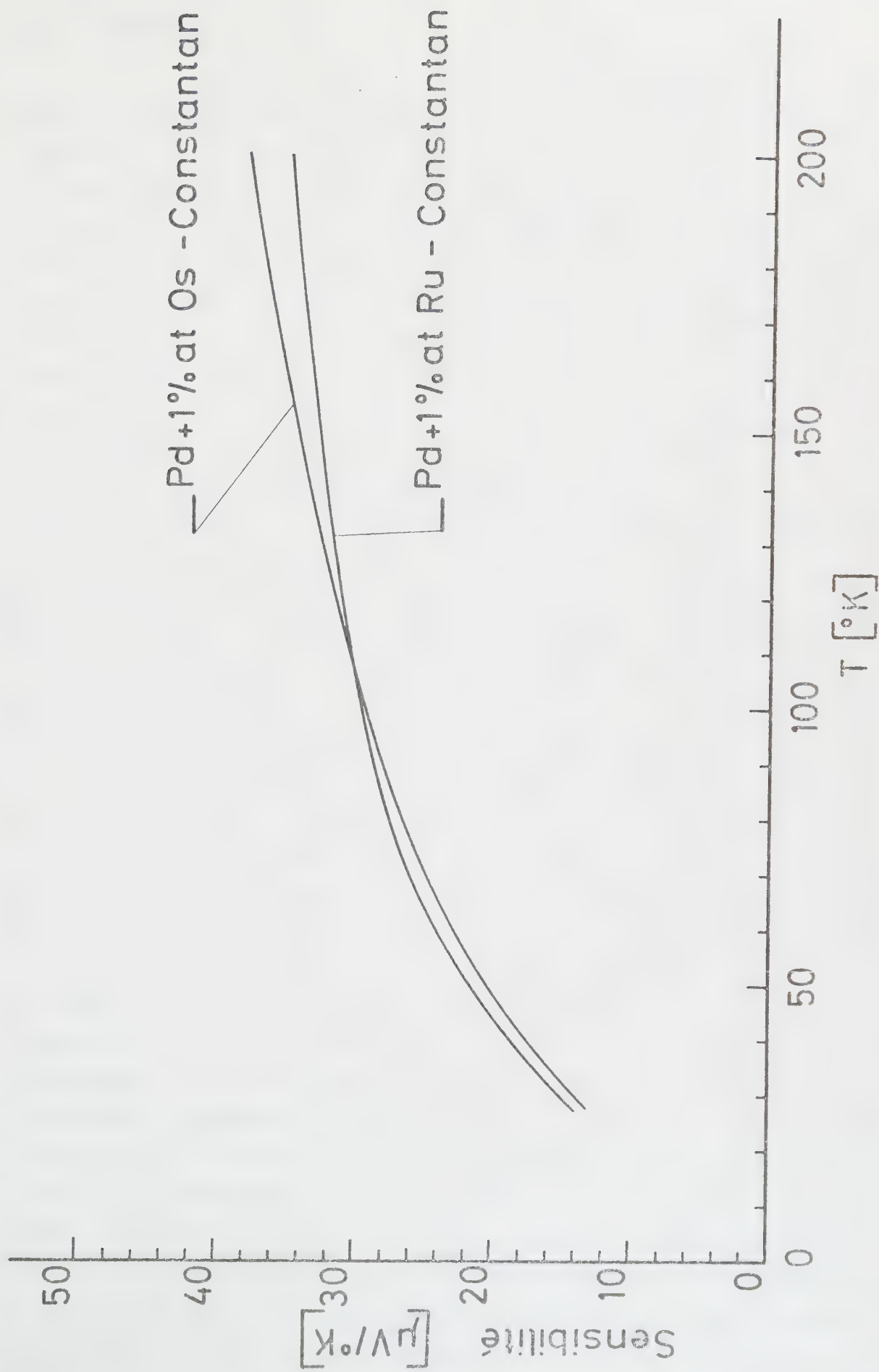


Figure 21

Chapitre 7 : SUPPRESSION DE L'EFFET KONDO PAR UNE IMPURETÉ ADDITIONNELLE.

7.1. Introduction

L'équation 5 du § 2.3 montre que la résistivité d'un métal possédant des impuretés magnétiques varie linéairement relativement au logarithme de la température, si $T \gg T_K$. Lorsque le métal hôte est remplacé par un alliage de 2 métaux différents, on peut s'attendre à un changement progressif des propriétés (variation de T_K par exemple) lorsqu'on modifie les concentrations respectives des 2 métaux. Par exemple, la pente $\frac{d\rho}{dT}$ d'un système M.N. + 3d peut être modifiée par l'introduction d'un troisième élément (variation de densité d'état, de l'intégrale d'échange J , ...). Heeger⁽⁹⁴⁾ a proposé un autre mécanisme, qui est susceptible de provoquer une suppression relativement rapide de l'effet Kondo lorsqu'un troisième élément est progressivement ajouté au système. L'effet Kondo peut être envisagé comme étant dû à des corrélations de spin induites dans le gaz électronique au voisinage de l'impureté magnétique. Ces corrélations peuvent être elles-mêmes alternativement considérées comme provenant d'une interaction indirecte électron-électron⁽⁶⁾ via le spin de l'impureté. La question de la "mémoire" du spin de l'ion entre les 2 collisions successives des 2 électrons sur l'impureté prend alors une signification particulière. Si cette mémoire est conservée seulement pendant un temps très court, soit à cause d'un effet de fluctuation de spin⁽⁹⁵⁾, soit par relaxation du spin par le réseau (McElroy et Heeger⁽⁹⁶⁾ ont expérimentalement démontré par EPR que, due au mélange s-d, la fonction d'onde des ions Mn peut tester l'interaction spin-orbite sur des impuretés distantes), on s'attend à ce que la divergence logarithmique de l'effet Kondo disparaisse. Un tel processus de relaxation est analogue à celui responsable de la suppression du "bottleneck" en résonance paramagnétique (augmentation de la largeur de raie de résonance par l'introduction d'une impureté additionnelle). Le couplage spin-orbite étant responsable de la relaxation, un élément soluble lourd (tel que le platine) devrait produire un effet appréciable. Nous avons par conséquent étudié l'effet du Pt sur la résistivité d'un alliage CuMn, la concentration de manganèse étant choisie assez faible (100 - 150 ppm) de façon à ce que la divergence loga-

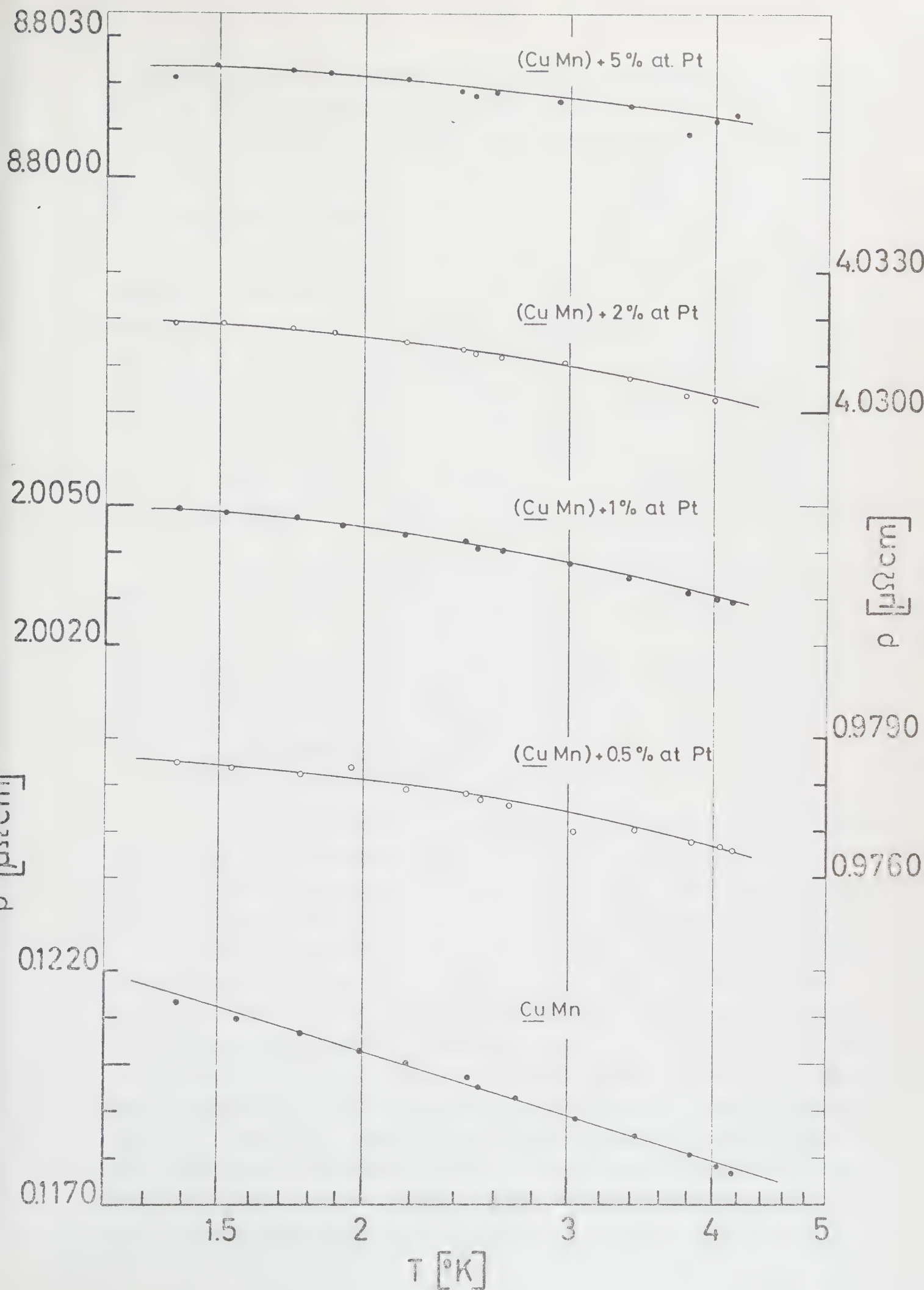


Figure 22

rithmique ne soit pas masquée par l'effet du champ interne (qui produit une décroissance de la résistivité). Pour permettre une comparaison, l'effet d'autres impuretés (Ge, Ni, Pd) a également été étudié.

7.2. Méthode de mesure

Le système R2 a été utilisé pour les mesures. Pour permettre une bonne précision sans utiliser un courant élevé, qui pourrait chauffer trop les échantillons, ceux-ci ont été étirés en fils de 0,2 mm. de diamètre et de 2 à 3 m. de longueur. Les alliages ont été préparés à l'aide du four à arc. Le cuivre est de pureté 5N obtenu de Fluka, le manganèse : 4N (U.M.C.), le nickel : 5N (U.M.C.), le palladium : 5N (Engelhard) et le germanium : 4N (Lonza). Pour assurer une concentration de manganèse constante, un alliage maître Cu + 0,2 at. % Mn a tout d'abord été préparé.

Les échantillons ont été bobinés par séries de 5 et placés directement dans l'hélium liquide. Le courant utilisé est d'environ 0,7 mA, la résistance étalon de valeur 1 Ω . La précision absolue est estimée à $\pm 5\%$, provenant principalement du faible diamètre utilisé. Celui-ci a été vérifié à l'aide d'un microscope préalablement étalonné.

7.3. Résultats et discussion

La fig. 22 montre la résistivité ρ entre env. 1,5 $^{\circ}\text{K}$ et 4,2 $^{\circ}\text{K}$ des alliages CuMn, CuMn + 0,5 %, 1 %, 2 % et 4 % at. de Pt. La concentration nominale de Mn est de 150 ppm, mais la concentration réelle en solution solide est un peu plus faible à cause d'une certaine évaporation durant la fonte. Celle-ci est estimée en mesurant la différence $\rho_{1,5^{\circ}\text{K}} - \rho_{4,2^{\circ}\text{K}}$ et en comparant (par interpolation) avec les valeurs fournies par différents auteurs. La valeur trouvée pour la concentration réelle est alors de 130 ppm. La valeur de la résistivité de l'alliage CuMn à 4,2 $^{\circ}\text{K}$ (0,12 $\mu\Omega\text{cm}$) est nettement plus élevée que les valeurs trouvées dans la littérature (97) (env. 0,05 $\mu\Omega\text{cm}$.); manifestement ceci est dû au traitement mécanique d'étirage des fils. Intéressés plus particulièrement à la variation de ρ avec T plutôt qu'à sa valeur absolue, nous n'avons pas effectué de recuit (qui aurait évité cet effet de

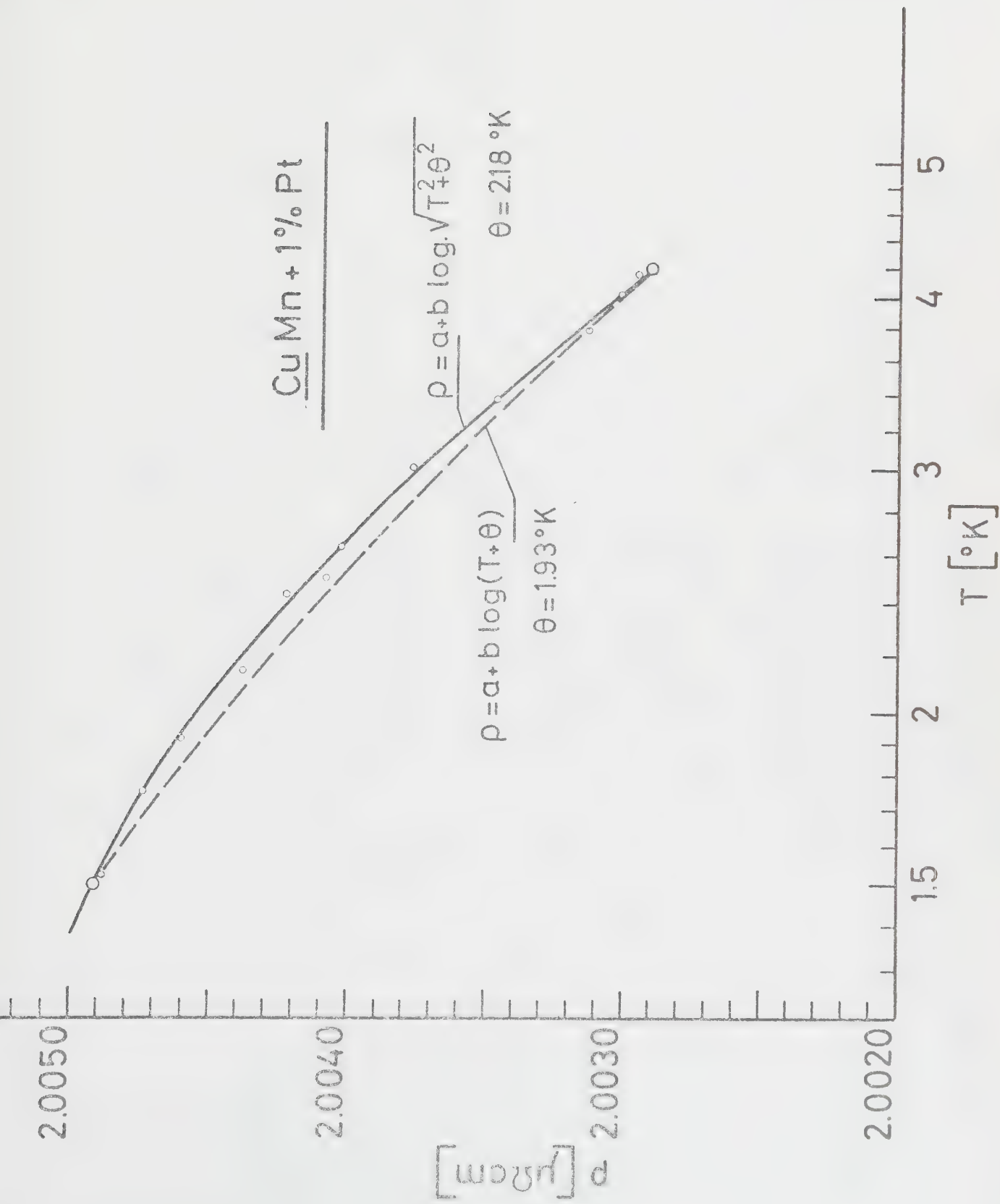


Figure 23

dislocations). La valeur de T est reportée en échelle logarithmique, pour mettre en évidence (dans ce domaine de températures) l'alignement sur une droite des mesures de l'alliage CuMn.

Les mesures des alliages possédant du platine, par contre, montrent que l'accroissement de résistivité entre $4,2^{\circ}\text{K}$ et $1,5^{\circ}\text{K}$ est fortement diminué, et d'autre part une certaine courbure est observée.

Mathématiquement, une expression supprimant la divergence est donnée par : $\rho = a + b \lg(T + \theta)$, avec $\theta > 0$. Cependant, la fig. 23 montre qu'une expression du type $\rho = a + b \lg \sqrt{T^2 + \theta^2}$ est en meilleur accord avec l'expérience. Une telle expression a été obtenue par Suhl ⁽⁹⁹⁾ pour la situation où l'influence du couplage RKKY entre les impuretés magnétiques est importante. Les paramètres a et θ des 2 courbes de la fig. 23 ont été calculés de telle sorte que les points extrêmes (représentés par des cercles) soient ajustés, et que b soit de même valeur que dans l'alliage CuMn (ce qui revient à assumer le produit $N(o)J$ constant).

Il n'est pas possible d'expliquer l'effet observé par une augmentation de T_K , celle-ci (de l'ordre de $0,05^{\circ}\text{K}$ dans l'alliage CuMn ⁽¹⁰⁰⁾) ne pouvant augmenter fortement avec seulement une très faible concentration de platine, et on devrait observer une augmentation de la pente $\frac{d\rho}{d\lg T}$ (celle-ci étant maximum lorsque $T \cong T_K$). Par ailleurs, le germanium (voir ci-dessus) possède une valence plus élevée que le platine mais donne un effet moindre.

La table suivante donne la valeur du paramètre θ (de la 2ème formule), pour chaque alliage :

Série n° 1

Alliage	$\rho_{1,5^{\circ}\text{K}} - \rho_{4,2^{\circ}\text{K}}$ [μOcm]	θ [$^{\circ}\text{K}$]
<u>CuMn</u>	0,00357	---
<u>CuMn</u> + 0,5 Pt	0,00201	2,18
<u>CuMn</u> + 1 Pt	0,00201	2,18
<u>CuMn</u> + 2 Pt	0,00169	2,65
<u>CuMn</u> + 5 Pt	0,00116	3,70

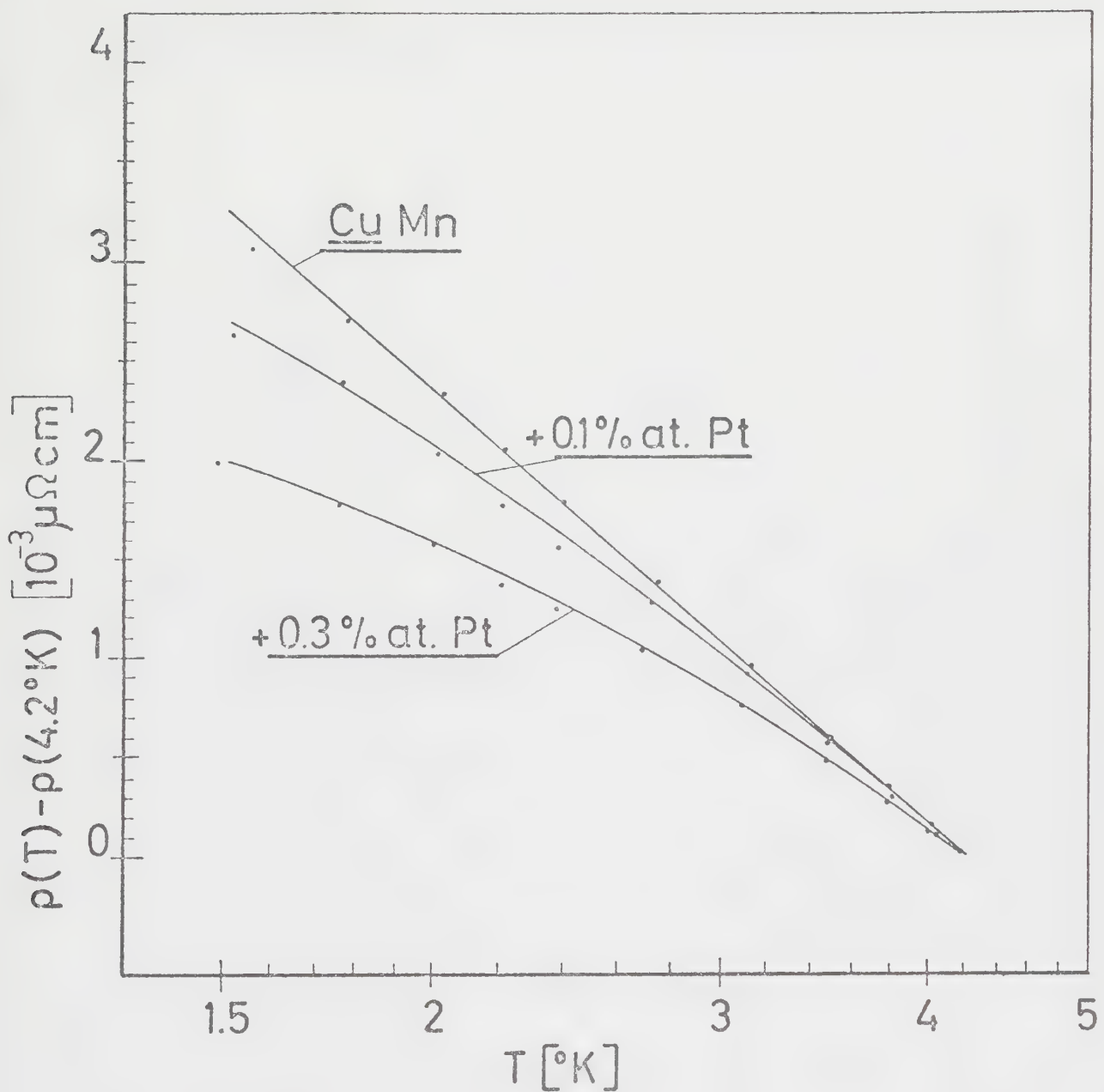


Figure 24

On voit que même pour les faibles concentrations, la valeur de θ est relativement élevée. Nous avons par conséquent fondu une nouvelle série d'échantillons, comportant les alliages suivants : CuMn (130 ppm nominal, 110 ppm effectif), CuMn + 0,1 et 0,3 at. % Pt, Cu + 1 % Pt, CuMn + 1 % Ge. La fig. 24 montre les résultats obtenus avec les 3 premiers échantillons (pour une meilleure comparaison, la différence $\rho - \rho_{4,2}$ y est figurée, et les courbes sont calculées d'après la formule ci-dessus) et la table donne les valeurs de θ calculées :

Série n° 2

Alliage	$\rho_{1,5^{\circ}\text{K}} - \rho_{4,2^{\circ}\text{K}}$ [$\mu\Omega\text{cm}$]	θ [$^{\circ}\text{K}$]
<u>CuMn</u>	0,00327	---
<u>CuMn</u> + 0,1 Pt	0,00269	1,10
<u>CuMn</u> + 0,3 Pt	0,00198	1,99

La fig. 25 montre que l'alliage Cu + 1 % Pt donne, comme attendu, une résistivité constante à basse température (sa variation entre 1,5 $^{\circ}\text{K}$ et 4,2 $^{\circ}\text{K}$ est inférieure à 0,01 %). On voit également que l'introduction de germanium (élément beaucoup moins lourd que le Pt et donc possédant un couplage spin-orbite plus faible) ne donne qu'une faible diminution de la pente $\frac{d\rho}{dT}$ (environ 7 %). Ceci est en accord avec les mesures de Muir et Elliston ⁽¹⁰¹⁾ qui, avec 9 % de Ge, constatent que la diminution de la pente est inférieure à 50 % (ces auteurs ont tenté à l'aide de cet alliage d'étudier l'effet de la variation du potentiel statique V sur le phénomène de Kondo).

La résistivité résiduelle de l'alliage Cu + 1 % Pt est de 2,18 $\mu\Omega\text{cm}$ en bon accord avec les évaluations précédentes : 2,1 $\mu\Omega\text{cm}$ ⁽¹⁰²⁾. La fig. 26 montre l'accroissement de résistivité dû au platine dans l'alliage CuMn et permet de vérifier la bonne composition des alliages (la pente de la droite est de 2 $\mu\Omega\text{cm}$ environ, mais il est à remarquer que dans notre cas ce n'est pas forcément une fonction linéaire, à cause de la variation de l'influence du Mn).

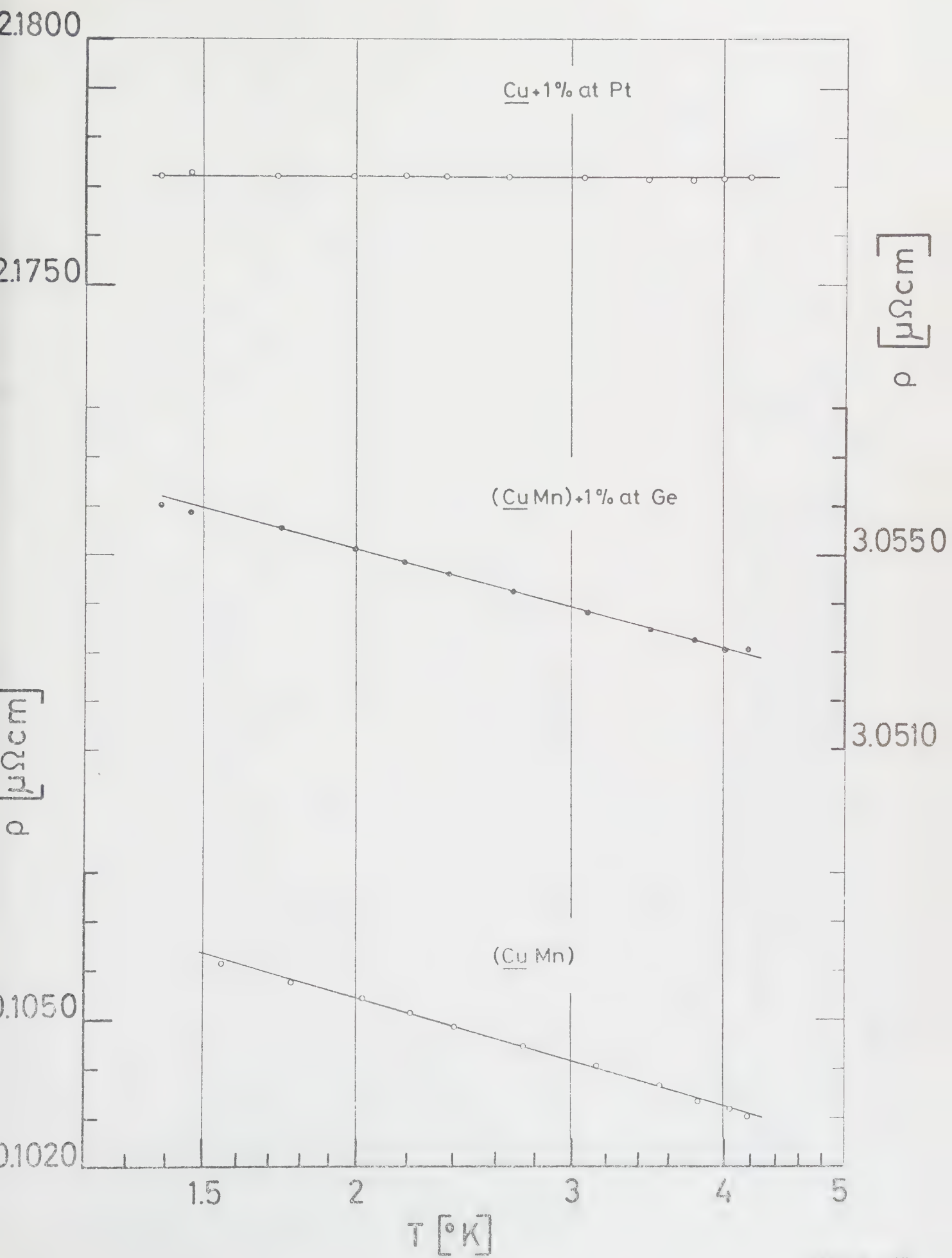


Figure 25

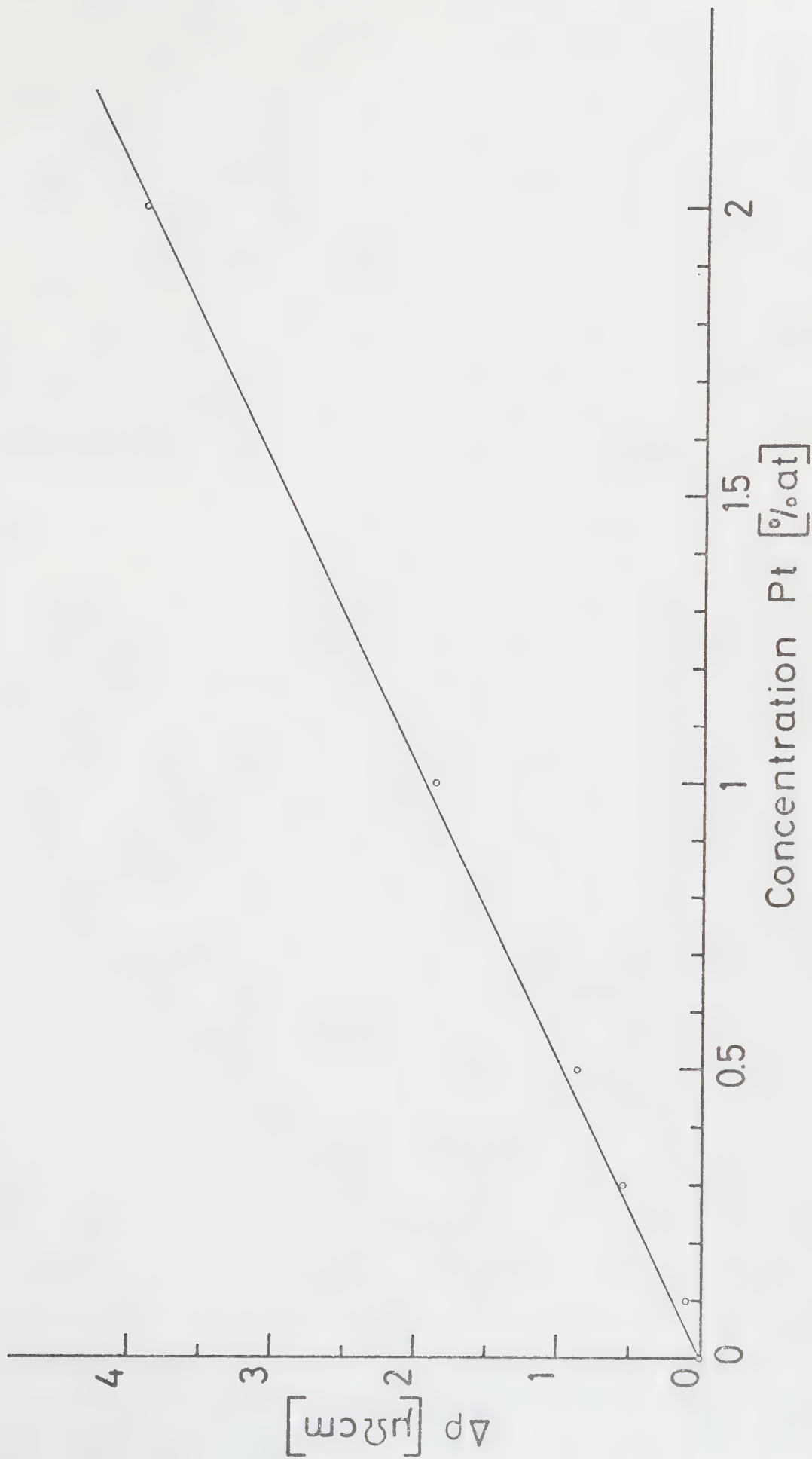


Figure 26

La fig. 27 donne le paramètre α en fonction de la concentration de platine. La forme de la courbe suggère la présence de 2 mécanismes, le premier donnant une pente initiale assez grande (env. 11 °K/at %); une saturation est ensuite observée, puis une augmentation plus faible de θ , provenant d'un deuxième mécanisme éventuel. Ces 2 contributions peuvent être en rapport avec les 2 possibilités d'éliminer la "mémoire" du spin présentées dans l'introduction de ce chapitre.

De manière à posséder une comparaison entre éléments de même valence, les alliages suivants ont ensuite été mesurés : CuMn (150 ppm nominal), CuMn + 0,3 at % Ni, Pd, Pt. La fig. 28 donne les mesures et la table ci-dessous les valeurs de θ .

Série n° 3

Alliage	$\rho_{1,5^{\circ}\text{K}} - \rho_{4,2^{\circ}\text{K}}$ [$\mu\Omega\text{cm}$]	θ [°K]
<u>CuMn</u>	0,00374	---
<u>CuMn</u> + 0,3 Ni	0,00325	0,91
+ 0,3 Pd	0,00345	0,68
+ 0,3 Pt	0,00228	1,97

Remarquons que la valeur de θ pour l'alliage contenant 0,3 at % Pt est en bon accord avec celle de la série n° 2. D'autre part, l'augmentation de résistivité est de 1,2 $\mu\Omega\text{cm/at.}\%$ pour le Ni (Linde : 1,25 ⁽¹⁰²⁾) et 0,8 $\mu\Omega\text{cm/at.}\%$ pour le Pd (Linde : 0,89, Beal-Monod : 0,84 ⁽¹⁰³⁾). La valeur de θ est maximum pour le Pt, vérifiant que le couplage spin-orbite est principalement responsable de l'effet. Elle est minimum pour le Pd, qui possède également la résistivité résiduelle la plus faible. Ceci indique que le phénomène dépend également, comme observé par les techniques EPR, du potentiel de l'impureté. On peut remarquer à ce sujet, qu'un "trou" de couplage spin-orbite, dû à des lacunes ou des dislocations dans l'alliage, peut produire un effet similaire. Cet effet est peut-être responsable de la légère courbure observée dans nos alliages CuMn (qui n'ont pas été recuits).

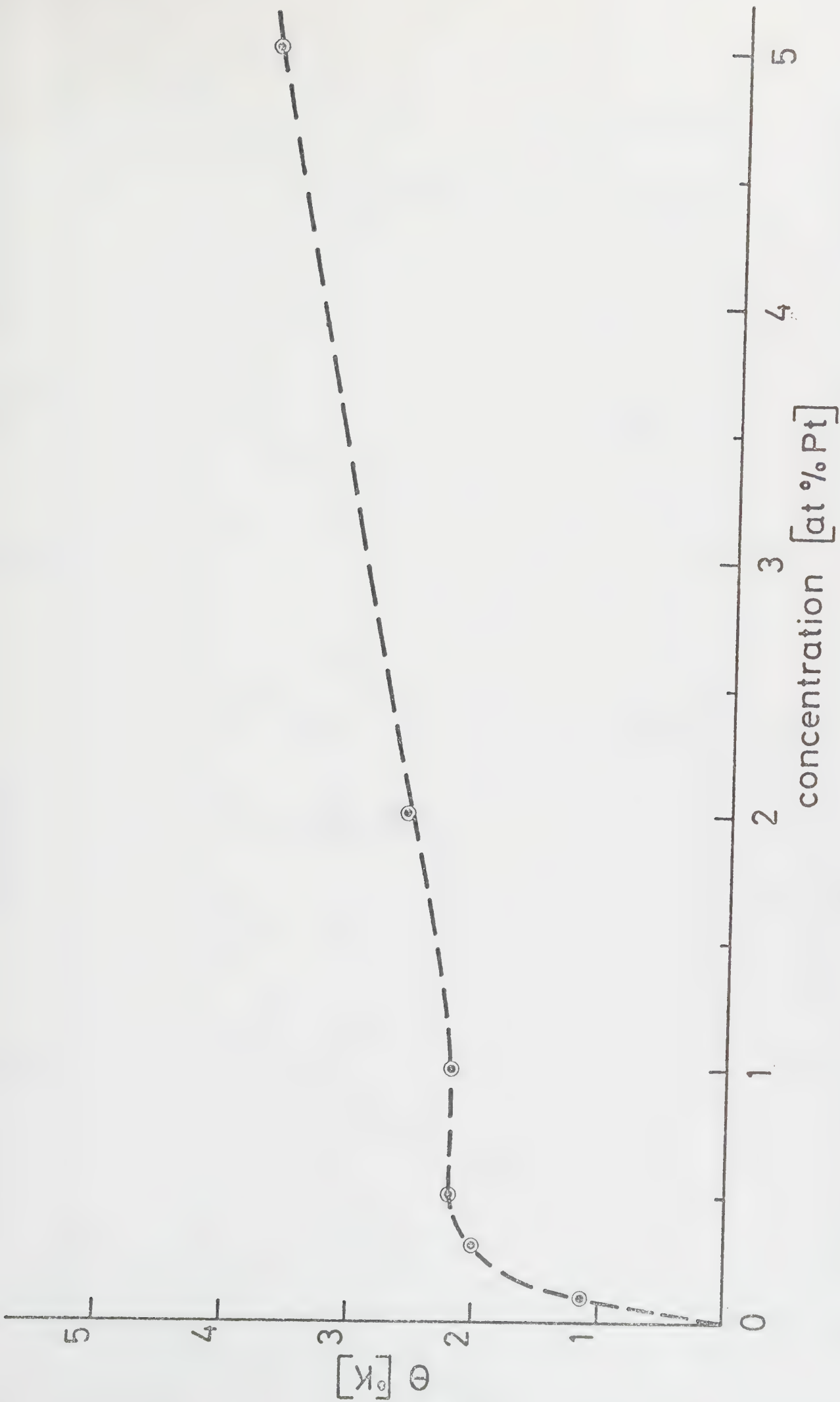


Figure 27

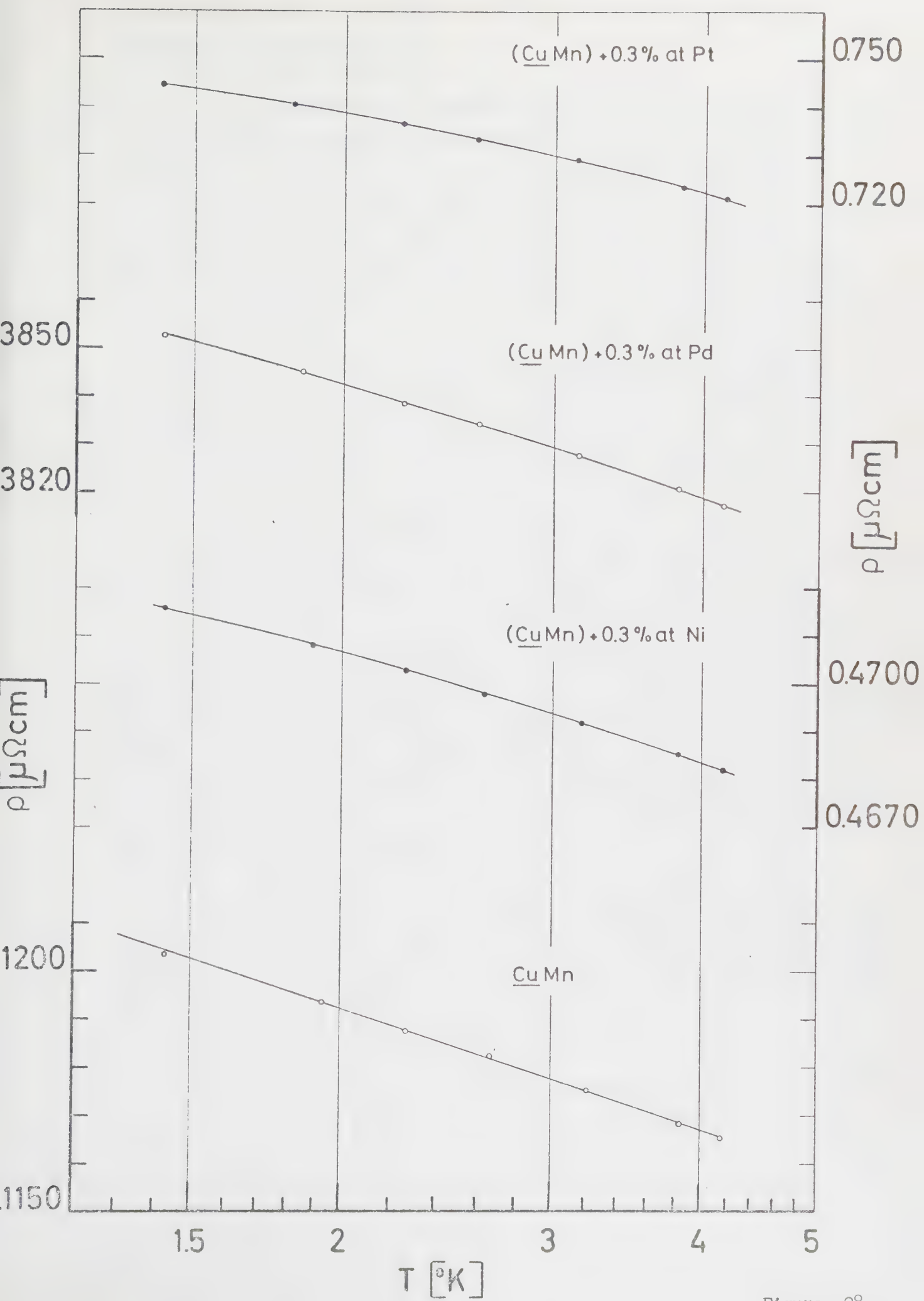


Figure 28

Chapitre 8 : CONCLUSIONS

Les impuretés magnétiques dans les métaux nobles sont caractérisées par certaines propriétés spécifiques, telles que minimum de résistivité et pouvoir thermoélectrique "géant". On ne possède actuellement aucune théorie entièrement satisfaisante pour ces effets, bien que de nombreux travaux théoriques aient été effectués à ce sujet ces dernières années et qu'il semble qu'on s'approche de la "solution finale". Comme contribution à ces études, le but principal de ce travail était d'examiner expérimentalement le comportement de systèmes plus complexes. Nous avons montré au chapitre 4 que lorsqu'un champ magnétique est présent, un pouvoir thermoélectrique supplémentaire de l'ordre de $\frac{k}{e}$ apparaît, caractéristique d'un effet "géant", et qui est en bon accord avec les prédictions théoriques. En diluant des terres rares dans les métaux nobles (chapitre 5) par contre, l'effet thermoélectrique est faible, comme attendu, à l'exception du cérium et de l'euprôm qui possèdent un niveau virtuel proche du niveau de Fermi. Au chapitre 6, une série d'impuretés diluées dans le palladium a été étudiée. S prend généralement des valeurs plus élevées que dans les métaux nobles. Le cas de l'alliage PdCr est spécialement intéressant, donnant un effet similaire à l'effet Kondo observé dans les métaux "simples". Enfin, l'introduction d'une deuxième impureté dans un alliage présentant un effet Kondo peut supprimer celui-ci par relaxation du spin via l'interaction spin-orbite de l'impureté additionnelle.

L'extrapolation des modèles théoriques existants à nos mesures donne de façon générale un accord satisfaisant et, inversement, notre étude apporte une contribution au problème du magnétisme dans les métaux.

Genève, le 14 mai 1969.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut de Physique de la Matière Condensée de Genève, sous la direction du professeur M. Peter, que nous remercions de son accueil.

Nous adressons également nos remerciements au professeur A.J. Heeger, qui accepte de faire partie du jury de thèse, et pour ses suggestions et discussions concernant le chapitre 7.

Nous sommes particulièrement reconnaissant envers Dr. J. Sierro, professeur assistant, qui fait également partie du jury de thèse, pour son aide et sa collaboration constantes, qui contribuent pour une part importante à la réalisation de ce travail.

L'assistance technique de M. R. Cartoni a été très appréciée.

M. F. Heiniger a effectué les mesures de chaleur spécifique des alliages PdCr, M. J. Weber a programmé pour l'ordinateur le système T3, MM. R. Caloz et J.-C. Thiébaud ont participé aux mesures de résistivité, Mme A. Junod a dactylographié le manuscrit. Nous remercions ces personnes, ainsi que celles qui ont apporté une contribution par leurs commentaires et discussions, notamment MM. les professeurs W. Brenig, D. Greig et H. Suhl, ainsi que nos collègues de l'Ecole de Physique.

REFERENCES

- (1) G.J. van den BERG et J. de NOBEL, J. Physique Rad. 23, 665 (1962).
- (2) J. KONDO, Prog. Theor. Phys. 32, 37 (1964).
- (3) D.K.C. MacDONALD, W.B. PEARSON et I.M. TEMPLETON, Proc. Roy. Soc. 266, 161 (1962).
- (4) A.H. WILSON, The Theory of Metals, Cambridge University Press (1954).
- (5) D.K.C. MacDONALD, Thermoelectricity: An Introduction to the Principles, John Wiley & Sons (1962).
- (6) A.J. HEEGER, Many Body Problems from Experimental Point of View: Cours donné à l'Université de Genève (1968-69). Solid State Physics, vol. 23 (1969).
- (7) R.R. HEIKES et R.W. URE, Thermoelectricity: Science and Engineering, Interscience Publishers (1961).
- (8) A.M. GUENAULT et D.K.C. MacDONALD, Phil. Mag. 6, 1201 (1961).
- (9) A.R. de VROOMEN et M.L. POTTERS, Physica 27, 1083 (1961).
- (10) L.E. GUREVICH et I.N. YASSIEVICH, Soviet Physics JEPT 20, 922 (1965).
- (11) M. BAILYN, Phil. Mag. 15, 179 (1966).
- (12) J. KONDO, Prog. Theor. Phys. 34, 372 (1965).
- (13) H. SUHL et D. WONG, Physics 3, 17 (1967).
- (14) N. RIVIER et M.J. ZUCKERMANN, preprint.
- (15) N. RIVIER, M.J. ZUCKERMANN et M. SUNJIC, preprint.
- (16) P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 124, 41 (1961).
- (17) A.V. GOLD, D.K.C. MacDONALD, W.B. PEARSON et I.M. TEMPLETON, Phil. Mag. 5, 765 (1960).
- (18) J.R. CLEMENT et E.H. QUINNELL, Rev. Sci. Instr. 23, 213 (1952).
- (19) B.W. ROBERTS, Report No 63-RL-3252 M, General Electric.
- (20) R. BERMAN, J.C.F. BROCK et D.J. HUNTLEY, Cryogenics 4, 233 (1964).
- (21) D.K. FINNEMORE, J.E. OSTENSON et T.F. STROMBERG, Rev. Sci. Instr. 36, 1369 (1965).
- (22) D.K. FINNEMORE, communication personnelle.

- (23) R.L. POWELL, M.D. BUNCH et R.J. CORRUCINI, Cryogenics 1, 139 (1961).
- (24) J.W. CHRISTIAN, J.P. JAN, W.B. PEARSON et I.M. TEMPLETON, Proc. Roy. Soc. A245, 213 (1958).
- (25) R.S. CRISP et W.G. HENRY, Cryogenics 4, 361 (1964).
- (26) AM. INST. OF PHYS., Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry, Reinhold Publ. Corp. (1941).
- (27) R.S. CRISP, W.G. HENRY et P.A. SCHROEDER, Phil. Mag. 10, 553 (1964).
- (28) R. CALOZ, Travail de diplôme, Genève (1968).
- (29) W.M. STAR, F.B. BASTERS et C. van BAARLE, L.T. 11, St Andrews (1968).
- (30) W. MARSHALL, Phys. Rev. 118, 1520 (1960).
- (31) M.W. KLEIN et R. BROUT, Phys. Rev. 132, 2412 (1963).
- (32) M.W. KLEIN, Phys. Rev. 136, A 1156 (1964).
- (33) R.J. HARRISON et M.W. KLEIN, Phys. Rev. 154, 540 (1967).
- (34) R. BERMAN, J. KOPP et C.T. WALKER, L.T. 11, St Andrews, 1238 (1968).
- (35) B. KNOOK, W.M. STAR, H.J.M. van RONGEN et G.J. van den BERG, Physica 30, 1124 (1964).
- (36) D.GAINON et J. SIERRO, non publié.
- (37) P.E. RIDER, K.A. GSCHNEIDER et O.D. McMASTERS, Trans. Met. Soc. AIME, 233, 1488 (1965).
- (38) J. BIJVOET, A.J. van DAM et F. van BEEK, Solid State Comm. 4, 455 (1966).
- (39) J. FRIEDEL, Suppl. Nuovo Cim. VII, 287 (1958).
- (40) T. SUGAWARA et E. EGUCHI, J. Phys. Soc. Japan 21, 725 (1966).
- (41) T. SUGAWARA, J. Phys. Soc. Japan 20, 2252 (1965) (voir errata).
- (42) H. NAGASAWA, S. YOSHIDA et T. SUGAWARA, Phys. letters 26A, 561 (1968).
- (43) P. DONZE, Thèse, Genève (1968).
- (44) J.R. SCHRIEFFER et P.A. WOLFF, Phys. Rev. 149, 491 (1966).
- (45) D. GAINON, P. DONZE et J. SIERRO, Solid State Comm. 5, 151 (1967).

- (46) J. BOES, A.J. van DAM et J. BIJVOET, Phys. Letters 28A, 101 (1968).
- (47) V. ALLALI, Travail de diplôme, Genève (1969).
- (48) V. ALLALI, P. DONZE et A. TREYVAUD, à publier.
- (49) B. COQBLIN et A. BLANDIN, Adv. in Physics 17, 281 (1968).
- (50) P. DONZE, communication personnelle.
- (51) BEKKER, communication personnelle.
- (52) B. COQBLIN et J.R. SCHRIEFFER, preprint.
- (53) M.P. SARACHIK et D. SHALTIEL, J. Appl. Phys. 38, 1155 (1967).
- (54) D. SHALTIEL, J.H. WERNICK, H.J. WILLIAMS et M. PETER, Phys. Rev. 135, A 1346 (1964).
- (55) R. SCHWALLER et J. WUCHER, C. R. Acad. Sc. Paris 264, 116 (1967).
- (56) N.F. MOTT et H. JONES, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford, Clarendon Press (1936).
- (57) J.J. VUILLEMIN et M.J. PRIESTLEY, Phys. Rev. Letters 14, 307 (1965).
- (58) H. KIMURA et M. SHIMIZU, J. Phys. Soc. Japan 19, 1632 (1964).
- (59) R. FLETCHER et D. GREIG, Phys. Letters 17, 6 (1965).
- (60) J.C. TAYLOR et B.R. COLES, Phys. Rev. 102, 27 (1956).
- (61) R. FLETCHER et D. GREIG, Phil. Mag. 17, 21 (1968).
- (62) F.J. BLATT, D.J. FLOOD, V. ROWE, P.A. SCHROEDER et J.E. COX, Phys. Rev. Letters 18, 395 (1967).
- (63) W. KOSTER et D. HAGMANN, Z. Metallkde 52, 721 (1961).
- (64) A.I. SCHINDLER et M.J. RICE, Phys. Rev. 164, 759 (1967).
- (66) M.D. DAYBELL, D.L. KOHLSTEDT et W.A. STEYERT, Solid State Comm. 5, 871 (1967).
- (67) W.M. STAR, B.M. BOERSTEL, J.E. van DAM et C. van BAARLE, L.T. 11, St Andrews (1968).
- (68) W.M. STAR et B.M. BOERSTOEL, Phys. Letters 29A, 26 (1969).
- (69) Y. NAGAOKA, J. Phys. Chem. Solids 27, 1139 (1966).
- (70) J.S. DUGDALE et A.M. GUENAULT, Phil. Mag. 13, 503 (1966).
- (71) J. P. BURGER, Ann. Phys. Paris 9, 345 (1966).
- (72) R. SCHWALLER, Thèse, Strasbourg (1967).
- (73) I. WILLIAMS, Thèse, Oxford (1968).

- (74) C.L. FOILES et A.I. SCHINDLER, Phys. Letters 26A, 154 (1968).
- (75) P. LEDERER et D.L. MILLS, preprint.
- (76) W. BRENIG, Cours donné à l'Université de Genève (1967-68).
- (77) M.D. DAYBELL et W.A. STEYERT, Rev. Mod. Phys. 40, 380 (1968).
- (78) G. ZWINGMANN, Metall 21, 724 (1967).
- (79) A.T. ALDRED, J. Phys. Soc. Japan 22, 762 (1962).
- (80) N.F. MOTT, Proc. Roy. Soc. A156, 368 (1936).
- (81) J.A. MYDOSH, J.I. BUDNICK, M.P. KAWATRA et S. SKALSKI, Phys. Rev. Letters 21, 1346 (1968).
- (82) G. LONGWORTH et C.C. TSUEI, Phys. Letters 27A, 258 (1968).
- (83) J. CRANGLE et W.R. SCOTT, J. Appl. Phys. 36, 921 (1965).
- (84) M.E. FISHER et J.S. LANGER, Phys. Rev. Letters 20, 665 (1968).
- (85) D. GERSTENBERG, Ann. Physik 7, 236 (1958).
- (86) F. GAUTIER, Z. f. angew. Physik 24, 289 (1968).
- (87) G. ZWINGMANN, Z. Metallkde 54, 286 (1963).
- (88) J. FRIEDEL, Suppl. Nuovo Cimento VII, 287 (1958).
- (89) B. COQBLIN, J. DELAPLACE, V. LEVY, A.A. GOMES et J. HIL-LAIRET, J. Physique 29, 1096 (1968).
- (90) T. MORIYA, Localized Magnetic Moments in Transition Metals and Alloys, Proc. "Enrico Fermi", course XXXVII, Academic Press (1967).
- (91) P.A. WOLFF, Phys. Rev. 124, 1030 (1961).
- (92) S. DONIACH, Phys. Rev. 173, 599 (1968).
- (93) I.A. CAMPELL, Proc. Phys. Soc. (J. Phys. C)(2), 1, 687 (1968).
- (94) D. GAINON et A.J. HEEGER, à publier.
- (95) M. LEVINE et H. SUHL, Phys. Rev. 171, 567 (1968).
- (96) J.A. McELROY et A.J. HEEGER, Phys. Rev. Letters 20, 1481 (1968).
- (97) A. KJEKSHUS et W.B. PEARSON, Can. J. Phys. 40, 98 (1962).
- (98) P. MONOD, Phys. Rev. Letters 19, 1113 (1967).
- (99) H. SUHL, Phys. Rev. Letters 20, 656 (1958).
- (100) I.A. CAMPBELL, J.P. COMPTON, I.R. WILLIAMS et G.V.H. WILSON, Phys. Rev. Letters 19, 1319 (1967).
- (101) W.B. MUIR et P.R. ELLISTON, L.T. 11, St Andrews (1968).
- (102) J.O. LINDE, Ann. der Phys. 15, 219 (1932).
- (103) M.T. BEAL-MONOD, preprint.

